

El comportamiento del radio en acuíferos costeros

Treball realitzat per:

Carlos Pérez Castro

Dirigit per:

Maarten W. Saaltink

Grau en:

Enginyeria Geològica

Barcelona, 6 de Juny de 2019

Departament d'Enginyeria Civil i Ambiental

TREBALL FINAL DE GRAU

Abstract

El Ra es un elemento radioactivo que se está utilizando para trazar la descarga subterránea al mar que se produce en acuíferos costeros, la cual transporta nutrientes, metales y otras sustancias de las que depende el bienestar ambiental de los litorales costeros. En estos contextos se produce el encuentro de dos tipos de aguas (continental y marina) cuya mezcla genera una zona caracterizada por una elevada actividad geoquímica. La viabilidad de este elemento radioactivo como trazador se basa, por un lado, en la existencia de isótopos con diferentes tiempos de vida media que permiten trazar procesos a diferentes escalas temporales y por el otro, a que se halla en concentraciones muy superiores en los acuíferos respecto al mar o al agua dulce.

Tradicionalmente, se ha recurrido a estas dos propiedades para plantear balances de masa con mezcla perfecta entre el agua de mar y el agua dulce subterránea en los que se ha despreciado los efectos de la advección y de la dispersión. Estos modelos permiten obtener un caudal de descarga al mar, e incluso permiten estimar el flujo de nutrientes. Sin embargo, no tienen en consideración el cómo la geoquímica de la zona de mezcla del acuífero costero y los principales procesos de transporte másico afectan al comportamiento del Ra respecto a otros elementos presentes en el medio. Esto conlleva que los flujos de nutrientes u otras sustancias calculados aplicando estos métodos a partir de mediciones de Ra puedan variar varios órdenes de magnitud.

Para resolver el problema con más exactitud es necesario utilizar modelos geoquímicos de transporte reactivo que consideren simultáneamente los efectos que ejercen los procesos de transporte, el intercambio entre Ra y otros cationes y la radioactividad en el comportamiento del Ra.

Para ello se han utilizado los datos de un experimento realizado con muestras de suelo y agua obtenidas de un acuífero costero real, el acuífero costero del tramo terminal de la riera de Argentona. Mediante su extracción y análisis se obtuvieron los parámetros e información necesarios para la modelización.

El experimento de columna modelado se realizó con el objetivo de estudiar la influencia de la salinidad en la desadsorción de un isótopo de Ra (^{224}Ra) en el acuífero de Argentona. El modelo de transporte reactivo aplicado para reproducir este experimento servirá para: i) verificar la viabilidad del modelo numérico, ii) obtener parámetros a partir del ajuste del modelo a los datos experimentales y, iii) comprender cómo afectan los diferentes parámetros a la adsorción y desadsorción de Ra en un medio controlado. Para resolver las ecuaciones diferenciales constitutivas del modelo se ha utilizado un modelo de elementos finitos 1D mediante el código Retraso (Saaltink et al., 2004).

Además, con el objetivo de entender el comportamiento del ^{224}Ra a mayor escala, se ha diseñado un modelo 2D que simula la zona de mezcla del acuífero costero de Argentona. En él se definen dos zonas, una de intrusión salina y otra de agua dulce situada por encima de ésta. Se han utilizado parámetros del suelo y del agua obtenidos en muestreos, así como a partir del experimento anterior. Se han simulado dos escenarios distintos; un avance de la intrusión marina y un retroceso de ésta para estudiar la desadsorción y adsorción de ^{224}Ra respectivamente durante estos fenómenos, teniendo en cuenta los efectos de la radioactividad.

A partir del análisis de los resultados de los dos modelos, se concluye que las características del sedimento, del agua y del flujo, así como la generación y degradación radioactivas llevan a que el ^{224}Ra se adsorba más lentamente y se desadsorba más rápidamente que otros elementos. Quedan aspectos sin analizar, como el comportamiento de los isótopos de larga vida de Ra, y la influencia de los óxidos de Mn y las heterogeneidades del medio en la adsorción y desadsorción de Ra.

Índice de contenidos

1. Introducción: Descarga de agua subterránea, acuíferos costeros y el Ra	5
1.1 La descarga de agua subterránea al mar (DAS). Definición y fuentes	5
1.2 Importancia de la DAS.....	6
1.3 El acuífero costero, la zona de mezcla de aguas.....	7
1.4 Motivación: Uso del Ra como trazador de la DAS	9
1.5 Objetivos	10
2. Estado del Arte.....	11
2.1 Uso del Ra como trazador de la DAS: ¿Por qué el Ra?.....	11
2.1.1 El Ra como trazador de origen de los fluidos.....	12
2.2 Modelos de balance de masa con mezcla perfecta. Cálculo de la DAS	13
2.2.1 Tiempo de residencia y edad aparente de las aguas	13
2.2.2 Balance de masa simple.....	15
2.2.3 Flujo offshore por mezcla difusiva	16
2.3 Modelo geoquímico: modelo de transporte reactivo con advección y dispersión	17
2.3.1 Adsorción y Desadsorción e Intercambio catiónico del Ra.....	18
2.3.2 Advección.....	23
2.3.3 Dispersión	24
2.3.4 Difusión	25
2.3.5 Balance radioactivo.....	25
2.3.6 Desequilibrio radioactivo e isotópico. Consecuencias. Estimación de disolución y precipitación	28
3. Aplicación a un acuífero real: el acuífero costero de Argenton.....	30
3.1 Sitio experimental	30
3.1.1 Ubicación.....	30
3.1.2 Geología e hidrogeología	31
3.1.3 El acuífero costero de Argenton y estudios previos sobre Ra en éste.....	32
3.2 Muestra de estudio.....	33
3.2.1 Pozos excavados. Pozo N1-25, origen de la muestra. Columna estratigráfica y salinidad	33
3.2.2 Caracterización de la muestra.....	35
3.3 Estudio experimental de la desadsorción de ²²⁴ Ra en función de la salinidad	38
3.3.0 Antecedentes	38

3.3.1 Experimento de Columna (C-4).....	38
4. Modelo de transporte reactivo para el experimento de columna	41
4.1 Formulación matemática	41
4.2 Geometría, Parámetros y Condiciones	42
4.2.1 Geometría	42
4.2.2 Parámetros.....	42
4.2.3 Condición de contorno.....	45
4.2.4 Condición inicial	45
4.3 Metodología. Paso del experimento al modelo matemático	47
4.4 Resultados.....	49
4.4.1 Efectos de la salinidad. Concentración vs tiempo. Ajuste a los datos experimentales	49
4.4.2 Coeficiente de distribución (Kd) vs salinidad. Comparación con modelo de Webster et al. (1995).....	50
4.4.3 Análisis de Sensibilidad	52
5. Modelo bidimensional: Comportamiento del ^{224}Ra en el acuífero costero de Argentona.....	56
5.1 Procesos a modelar	56
5.2 Formulación matemática	56
5.3 Modelo: Geometría, Parámetros y Condiciones.....	58
5.3.1 Geometría	58
5.3.2 Parámetros.....	59
5.3.3 Condiciones iniciales y de contorno.....	61
5.4 Metodología.....	62
5.5 Resultados caso 1: Comportamiento del ^{224}Ra durante el avance de la IAS	64
5.5.1 Considerando generación y degradación radioactivas	64
5.5.2 Efectos de la degradación y generación radioactivas	71
5.5.3 Conclusiones	73
5.6 Resultados caso 2: Comportamiento del ^{224}Ra durante un retroceso de la IAS	74
5.6.1 Considerando generación y degradación radioactivas	74
5.6.2 Efectos de la generación y degradación radioactivas	80
5.6.3 Conclusiones	82
6. Conclusiones generales.....	83
Agradecimientos	86
Lista de figuras	87

Lista de tablas	89
Tablas de parámetros y abreviaturas	90
Bibliografía	91
Anexo 1: Muestras de archivos input y output de Retraso para el modelo de columna	96
Archivos de entrada	96
Archivos de salida.	104
Anexo 2: Muestras de archivos input y output de Retraso para los modelos 2D	106
Archivos de entrada	106
Archivos de salida	110
Anexo 3: Composición del agua del acuífero de Argenton según profundidad	112

1. Introducción: Descarga de agua subterránea, acuíferos costeros y el Ra

En este primer capítulo se habla sobre la importancia que tiene el Ra como trazador del flujo de agua subterránea que descarga en el mar, un fenómeno que tiene lugar en algunos acuíferos costeros. Se explica por qué son importantes estas descargas y se describen los procesos que tienen lugar en un acuífero costero. A continuación, se justifica el uso del Ra como trazador de la descarga de agua subterránea (DAS) y se comenta la falta de conocimiento acerca de cómo se comporta el Ra en un acuífero costero, que es lo que motiva a emprender este trabajo. Finalmente, se exponen los objetivos a cumplir para dar respuesta a la pregunta que motiva esta investigación.

1.1 La descarga de agua subterránea al mar (DAS). Definición y fuentes

Resulta conveniente definir qué es lo que se entiende por descarga subterránea al mar, pues no es trivial. En Burnett et al. (2003) se define como el flujo de agua desde el acuífero costero hacia el océano, con independencia de la composición y fuerza impulsora de éste, con exclusión de descargas hidrotermales. Esta definición, sin embargo, adolece de no fijar un marco definitorio espacial y temporal. Moore (2010) matiza la definición anterior y la restringe para aportaciones de extensión métrica, por lo menos, y duración superior al rango de los minutos. Como consecuencia, no se pueden considerar como flujo de descarga subterránea las aportaciones consecuencia de procesos de pequeña dimensión tales como los causados por la bioirrigación. Por la combinación de ambas definiciones se distinguen sólo las siguientes tres fuentes para el agua de la DAS (Burnett et al., 2003).

- Agua meteórica: agua procedente de las precipitaciones y que se infiltra en el subsuelo, circulando a través de formaciones transmisivas hasta alcanzar el acuífero costero.
- Agua marina reciclada: Agua marina que se introduce en el sedimento poroso del acuífero costero, recirculando a través de éste, mezclándose con el agua de origen terrestre y que posteriormente vuelve al mar con una composición química alterada. Esta alteración se debe fundamentalmente a que, al mezclarse aguas de diferente composición, se produce la dilución de agua salina en agua dulce, reacciones de intercambio catiónico entre el agua y el sedimento, y reacciones de precipitación y disolución de minerales contenidos en la matriz del acuífero.
- Aguas connatas: Agua que quedó atrapada en la porosidad de la roca durante la deposición de ésta. Por ello también se la conoce como agua fósil. Se incorpora a la DAS a medida que se disuelven o fracturan los granos que conforman el sedimento.

1.2 Importancia de la DAS

Las aguas subterráneas son un recurso explotable y transportan con ellas una carga química que puede ser tanto beneficiosa como perjudicial para el medio ambiente. Por ello, en un contexto mundial de agotamiento de los recursos hídricos y de degradación ambiental de los acuíferos y mares, resulta cada vez más importante estimar con precisión la DAS. A continuación, se exponen las razones fundamentales por las que es importante cuantificar este flujo:

- La DAS es importante para la composición química del mar, ya que contiene, entre otras, las siguientes sustancias:
 - Nutrientes: Las aguas subterráneas que descargan al mar transportan variedad y cantidad de nutrientes. Entre ellos destacan el nitrógeno inorgánico, el fósforo inorgánico y la sílice disuelta (Knee and Paytan, 2011). Éstos proceden de diversas fuentes; entre ellas de la descomposición natural de la materia orgánica, del uso de fertilizantes agrícolas o de aguas residuales. Tal y como ocurre en el caso anterior, la concentración de estos nutrientes determina el impacto de éstos en el medio: un exceso de nutrientes en el agua marina puede conllevar eutrofización, proliferación excesiva de fitoplancton y algas verdes (Liu et al., 2016), y agotamiento del oxígeno en la plataforma costera, eventualmente. La contribución de las aguas subterráneas al total de nutrientes vertidos al mar puede llegar a ser mayoritaria en casos particulares tales como islas volcánicas o en entornos kársticos. Por todo ello resulta imprescindible cuantificar el flujo subterráneo y calcular los nutrientes transportados por éste.
 - Metales traza: Las aguas subterráneas llevan disueltas cantidades significativas de metales pesados y semimetales como el Cd, Co, Cu y Pb (Knee and Paytan, 2011). Estos elementos pueden proceder de la lixiviación natural de depósitos minerales o bien pueden tener origen antrópico y proceder de residuos industriales y lixiviados de minería entre otros. Además, al llegar al acuífero costero estos elementos, según las condiciones químicas presentes, pueden adsorberse al sedimento y concentrarse en éste o bien llegar al mar y disolverse en el agua marina. Algunos de estos elementos (Co, Cu), en las concentraciones adecuadas, son micronutrientes esenciales para muchos seres vivos, pero en concentraciones altas son tóxicos y bioacumulables. Por todo ello resulta esencial tener una idea de la DAS con la que contribuye un determinado acuífero costero en el que se detecten concentraciones elevadas de estos metales.

Si bien la aportación de metales traza al mar es mayor a través de ríos y por vía atmosférica en términos globales (Figura 1), la DAS es la principal fuente de estos componentes en los 2-3 primeros kilómetros de costa en ausencia de ríos, por lo menos en el caso del Mediterráneo NW (Trezzi et al., 2016) Esto, refuerza la importancia de cuantificar la DAS y las aportaciones de metales trazas de éstos, pues el litoral es la zona marina más sensible y con mayor biodiversidad.

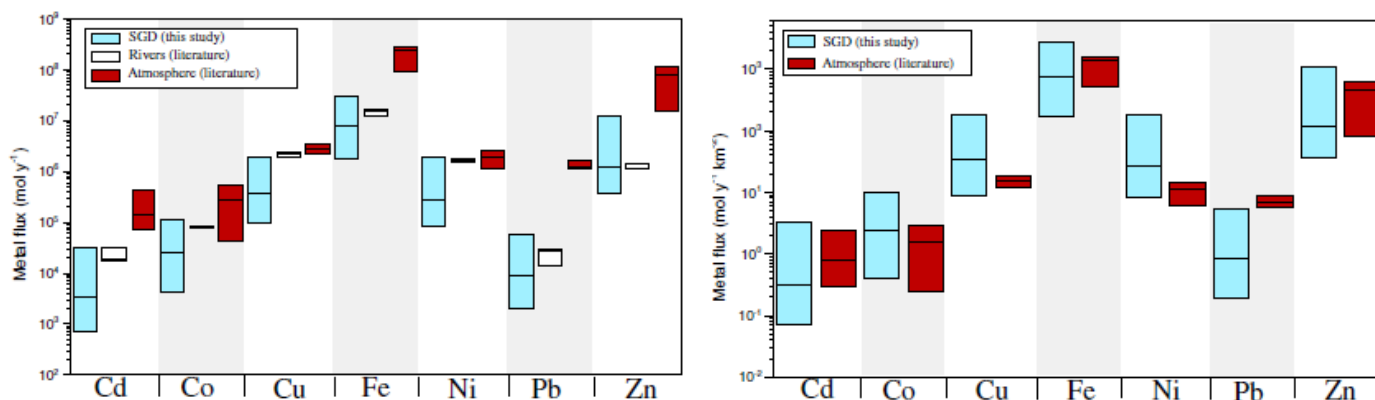


Figura 1: Comparativa. Izquierda: aportación de metales traza al NW del Mediterráneo en términos globales. Derecha: aportación de metales traza en los 3 primeros kilómetros de mar. (Trezzi et. al., 2016)

- Carbono: Mediante el flujo subterráneo llegan al mar importantes concentraciones de carbono, tanto orgánico como inorgánico. El segundo es especialmente importante de controlar porque incluye CO_2 , el cual contribuye en gran medida a bajar el pH de mares y océanos, hecho que afecta gravemente a organismos sensibles porque induce cambios en la acidez del medio, entre los que destacan especialmente los corales.
- Aprovechamiento de las aguas subterráneas como recurso hidrológico
Una de las razones más relevantes para calcular el flujo de agua subterránea que llega al mar, es que una parte de ésta es agua dulce potencialmente potable o apta para uso agrícola. Incluso si no se trata de agua dulce y es salobre, ésta puede constituir igualmente un recurso hídrico de interés. Especialmente en zonas áridas y en islas puede constituir una alternativa económica a la desalinización de agua marina (Bakken et al., 2011). Interesa, por lo tanto, conocer cuánta agua aporta un acuífero costero para determinar hasta qué punto éste puede ser explotado, ya que la extracción de un caudal excesivo podría llegar a causar subsidencias en el terreno y aumentar la concentración de solutos, degradando la calidad del agua almacenada en él y los ecosistemas relacionados.

1.3 El acuífero costero, la zona de mezcla de aguas

Al descargar al mar las aguas terrestres subterráneas se produce la mezcla con el agua marina y la recirculación de ésta en el acuífero, dando lugar a zonas diferenciadas con agua dulce, marina y mezclada (Figura 2). Esta zona de mezcla de aguas fue definida por Moore (1999) como el *estuario subterráneo*. No obstante, debido a que existe una diferencia considerable entre los procesos físicos y químicos que acontecen en estuarios subaéreos y subterráneos, se desaconseja el uso del término *estuario subterráneo* para evitar confusiones (Duque and Michael, 2018) y por ello en este trabajo se usa el término *acuífero costero*.

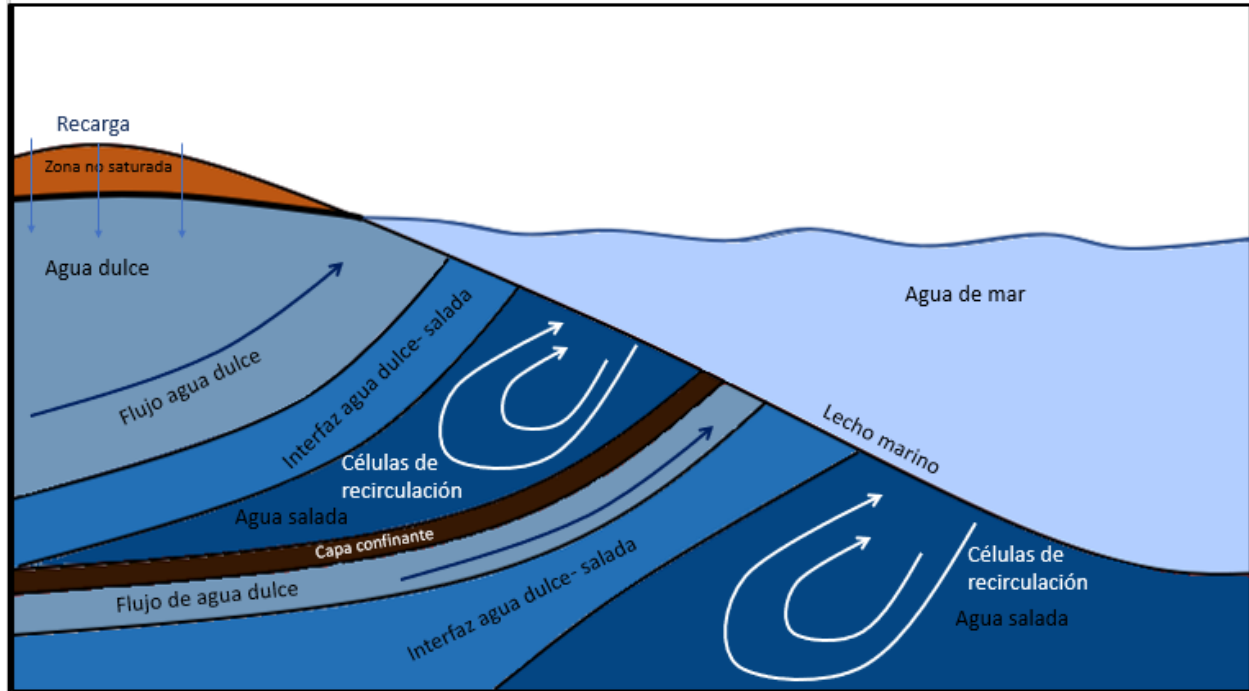


Figura 2: Esquema de la zona terminal de un acuífero costero. Posición de las distintas zonas de aguas y flujos que tienen lugar. Modificado de Rodellas (2014).

Por lo general los acuíferos costeros son un medio anisótropo y heterogéneo ya que coexisten en ellos acuíferos confinados, libres y semi confinados.

Por lo tanto, para el estudio y modelación del flujo de un determinado acuífero costero es necesario un conocimiento detallado de sus características hidrogeológicas. De esta manera podrán estudiarse los mecanismos que impulsan la recirculación del agua marina dentro de éste y consecuentemente la posición de la interfaz de la zona de mezcla, que hacen que se altere la composición química del agua debido a los procesos ya comentados en el apartado 1.1. De acuerdo con Moore (1999) dichos mecanismos son los siguientes:

- Flujo por densidad variable: se trata del flujo convectivo que se da en el interior de un acuífero costero debido a las diferencias de densidad entre el agua dulce y salada. Cuando se produce una intrusión de agua salina (IAS), o una inundación de la plana costera con agua salina, ésta se sitúa por debajo del agua dulce y esto genera flujos convectivos (Figura 2). Es el proceso más importante, debido a que abarca una escala vertical que puede llegar a ser kilométrica, y porque los flujos alcanzan velocidades de más de 10cm/día (Santos et al., 2012).
- Recirculación por calentamiento geotermal: en aquellos acuíferos costeros en los que la profundidad de la zona de contacto entre agua marina y agua dulce es grande, el agua marina que se infiltra en el sedimento del acuífero costero se ve sometida a temperaturas elevadas que les inducen un movimiento ascendente, mezclándose con el agua dulce que está por encima (Kohout, 1966).
- Recirculación por evaporación en medios costeros restringidos: en acuíferos costeros situados en zonas de plataformas marítimas muy someras, la fina columna de agua marina atrapada en estos medios restringidos se ve sometida a una evaporación importante, con el consiguiente aumento

de la salinidad. En consecuencia, la densidad de esta masa de agua aumenta, el agua salada se hunde y se infiltra en el acuífero costero, mezclándose con el agua dulce.

- Recirculación impulsada por gradiente hidráulico: la posición de la zona de mezcla es dominada por factores que modifican el gradiente hidráulico en el acuífero costero tales como la precipitación y explotación del acuífero. En acuíferos costeros mediterráneos de régimen micro-mareal se trata del principal factor que controla la movilidad de la interfaz de mezcla.
- Recirculación debida a ciclos mareales: las mareas son uno de los principales motores que impulsa la recirculación de agua marina en los acuíferos costeros. Durante las mareas altas se produce una IAS en los sedimentos del acuífero costero, principalmente a través de zonas con permeabilidad alta. Una vez dentro del sedimento, el transporte del agua salada a través de éste y hacia la zona con agua dulce se produce por difusión y dispersión. Al bajar la marea, el agua mezclada regresa al mar, a menudo siguiendo una trayectoria distinta a la de entrada ya que, durante las reacciones ocurridas al mezclarse los dos tipos de aguas, se disuelven y precipitan sales, modificando la porosidad del sedimento.
- Flujo ascendente por despresurización de acuíferos confinados subyacentes: en ocasiones, bajo el acuífero costero se hallan otros acuíferos confinados a presión elevada. Puede suceder que la capa de sedimento impermeable que confina estos acuíferos se rompa o se erosione liberando flujos con presión ascendente. Esto implica el arrastre de agua marina hacia arriba dando lugar a la intrusión de ésta en el acuífero superficial.

1.4 Motivación: Uso del Ra como trazador de la DAS

Los mares y océanos del planeta se recargan principalmente a partir de las aportaciones de ríos, de las precipitaciones que directa o indirectamente terminan en ellos y del agua que proviene del subsuelo y que desemboca directamente en éstos.

Las dos primeras fuentes han sido de sobras estudiadas y conocidas desde antiguo y existen en la actualidad una diversidad de métodos que permiten estimar con una precisión aceptable los flujos con que contribuyen. Sin embargo, la DAS es más difícil de calcular y no ha sido hasta tiempos muy recientes que se ha despertado el interés por cuantificar este flujo, por las razones que se han comentado anteriormente.

Es en este contexto que surgió la necesidad de encontrar métodos para el cálculo de la DAS, y entre ellos, desde 1996 (Moore, 1996) destaca el uso de los cuatro isótopos de Ra (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra) como trazadores.

Este elemento químico resulta útil como trazador porque se encuentra presente en el agua dulce contenida en los acuíferos costeros en concentraciones varios órdenes de magnitud superiores a las concentraciones en agua de mar. Este hecho permite, mediante balances de masa, poder determinar la DAS si se conocen o se pueden estimar las concentraciones de Ra. Además, al tratarse de un elemento fuertemente radioactivo, resulta útil como datador de procesos con diferentes escalas temporales.

Sin embargo, no resulta sencillo obtener predicciones fiables de la evolución de la concentración de Ra a lo largo del espacio o tiempo en un acuífero costero, ya que éste interacciona químicamente con intensidad con los elementos disueltos y adsorbidos del medio. Normalmente se desprecia la interacción del Ra con el resto de elementos químicos y características físicas del medio en un acuífero costero,

utilizando métodos de mezcla perfecta basados en balances de masa simples, que no tienen en consideración dicha interacción en el acuífero.

Pero para poder caracterizar de forma adecuada el comportamiento del Ra en el acuífero, es necesario recurrir a un modelo geoquímico con advección y dispersión en el que se tengan en cuenta las posibles interacciones del Ra con los cationes del medio, además de los efectos de los distintos fenómenos de transporte másico.

En el presente trabajo de fin de grado se apuesta por el uso de un modelo geoquímico de Transporte Reactivo para ganar conocimiento teórico sobre el comportamiento del Ra en un acuífero costero y que resulte útil para hacer predicciones teóricas a partir de las cuales se pueda, en un futuro, estimar con mayor precisión la DAS de un acuífero costero dado.

1.5 Objetivos

El objetivo fundamental y final de este trabajo de fin de grado es llegar a entender cómo se comporta el Ra en el interior de un acuífero costero. Esto es, saber cómo interacciona con el resto de elementos presentes en el medio y cómo la adsorción y desorción de Ra se ven afectadas por las características del sedimento y por cada uno de los procesos de transporte que tienen lugar en un acuífero costero.

Para llegar a ello, se deben cumplir primero unos objetivos secundarios:

En primer lugar, es necesario conocer el estado actual del arte. Es decir, saber cuáles son las técnicas usadas hasta la fecha y en qué consisten. Analizar sus principales puntos débiles y justificar la elección de un modelo geoquímico basado en el transporte reactivo.

Acto seguido, es preciso disponer de un marco teórico sobre el que basar el modelo y respecto al cual establecer comparativas. Para ello, se debe recopilar la información existente hasta la fecha sobre la influencia de cada una de las variables del modelo en el comportamiento del Ra en un acuífero costero.

Una vez cumplidos estos dos objetivos, se buscará reproducir el comportamiento experimental del Ra en el acuífero costero de Argentona. Para lograrlo, en primer lugar, se analizará dicho acuífero y se caracterizarán las muestras obtenidas en éste para obtener diversos parámetros. De la reproducción de un experimento de columna a partir del modelo de transporte reactivo se obtendrán a su vez parámetros relativos a la adsorción y desadsorción de este elemento, así como algunas conclusiones preliminares sobre cómo se comporta el Ra en un entorno controlado.

Hecho esto se pasará al objetivo primario. Usando algunos de los parámetros anteriores, se simulará el transporte reactivo de Ra en un acuífero costero mediante un modelo bidimensional para comprender la influencia que tienen en el comportamiento del Ra la mezcla de dos masas de agua de distinta salinidad, generada por cambios en la interfaz de agua dulce y salada. En concreto se analizarán los efectos que causa en la adsorción y desadsorción de Ra el avance o retroceso de la IAS en el acuífero.

Finalmente, se repetirán estas dos simulaciones sin tener en cuenta el balance radioactivo de Ra para estudiar el efecto de la generación y degradación radioactivas en la adsorción y desadsorción de Ra durante el avance o retroceso de una IAS.

2. Estado del Arte

En este capítulo, se resume el estado del uso del Ra como trazador la DAS. Se explica con mayor profundidad por qué este elemento es útil en este sentido y qué otras utilidades poseen en el ámbito del estudio de acuíferos. Se describen las técnicas utilizadas hasta la fecha y se destacan sus virtudes, así como sus carencias, que son las que justifican el uso del método propuesto. Se explica con detalle el método del transporte reactivo y cada uno de los elementos que en él interfieren, destacando entre ellos los procesos de adsorción y desadsorción, para los cuales se ha consultado y recopilado información de una amplia bibliografía.

2.1 Uso del Ra como trazador de la DAS: ¿Por qué el Ra?

El Ra es un metal alcalinotérreo fuertemente radioactivo con masa atómica 88 y uno de los elementos más escasos en la corteza del planeta (0.0006%). Está presente de forma natural en cuatro isótopos (Figura 3) siempre en cantidades traza como resultado de la desintegración de Th y U.

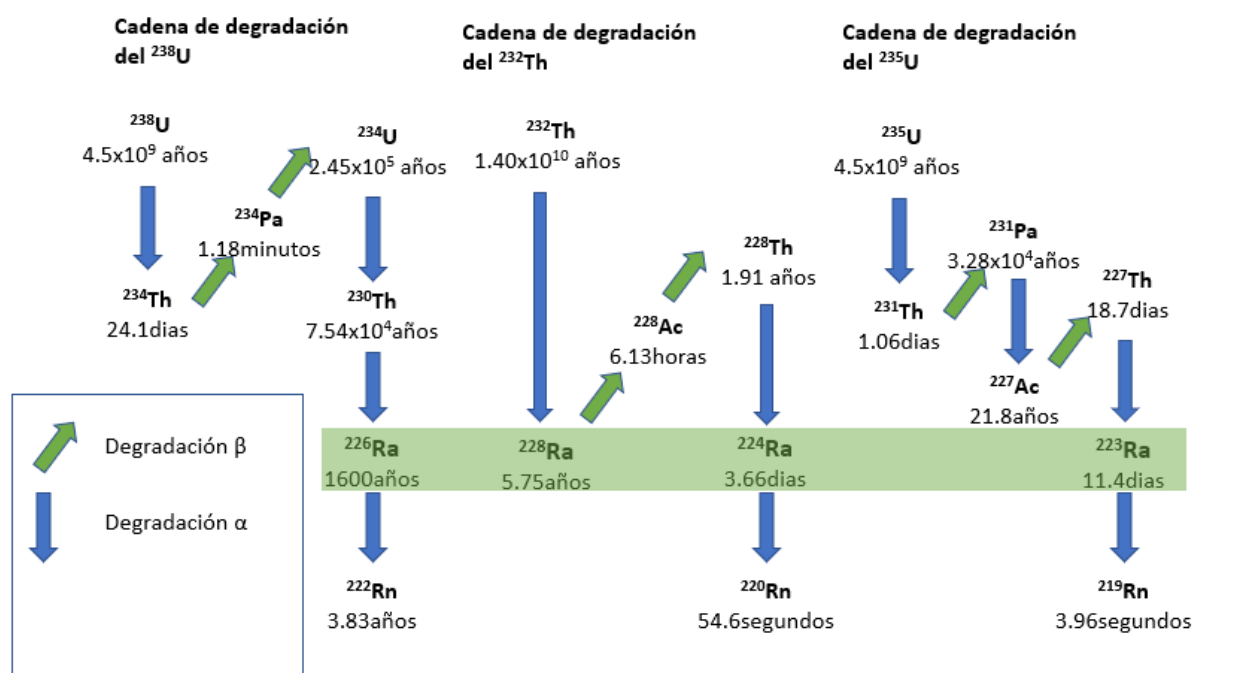


Figura 3: Cadena radioactiva de los distintos isótopos de Ra. Basado en Rodellas, 2014.

El Ra constituye un trazador viable de la DAS por dos razones fundamentales.

En primer lugar, se trata de un elemento que, en las zonas de descarga de aguas subterráneas, se encuentra presente en concentraciones varios órdenes de magnitud superiores a la concentración media en mares y ríos (Tabla 1), siendo estas descargas la fuente principal de Ra al agua marina costera (Moore, 1996). Esto, sumado al hecho de que en el agua marina el Ra se transporta conservativamente (Rodellas, 2014), permite establecer contrastes. Al ser conocidas las concentraciones de Ra promedio en ríos y mares mediante muestreos, un aumento puntual de la concentración de Ra en el agua marina de la línea de costa se debe casi con total certeza a la aportación de Ra a partir de la DAS. De este modo, comparando las medidas de la concentración de Ra en la línea de costa respecto a la concentración de Ra promedio en

el mar u océano se puede tener una primera idea de la magnitud de la aportación de la DAS en un tramo concreto de costa. Por lo tanto, si se puede cuantificar la aportación de Ra^{2+} de un acuífero costero al mar, se puede obtener una estimativa de la DAS mediante el uso de ciertas técnicas que se explicarán en el apartado 2.2.

	Ríos (dpm/100L)	Mar /océano (dpm/100L)	Aguas subterráneas en acuíferos costeros (dpm/100L)
Atlántico – South Carolina (Moore,1996) ^{226}Ra	4	8	90-840
Mediterráneo superficial (Rodellas, 2014) ^{228}Ra	-	0.17-0.34	1-1000

Tabla 1: Comparativa de concentraciones de ^{226}Ra y ^{228}Ra en el Atlántico central (US) y en el Mediterráneo superficial. Nótese las diferencias de varios órdenes de magnitud que justifican el uso de Ra como un trazador viable de la DAS. Dpm se refiere a “decays per minute”.

En segundo lugar, sus cuatro isótopos tienen orígenes y tiempos de vida media variados (Figura 3) y ello lo convierte en una herramienta útil para trazar procesos a diferentes escalas temporales (Knee et al., 2011), para trazar las fuentes de éstas en función de la abundancia de cada isótopo (Vinson et al., 2013), y para determinar el tiempo de residencia y la edad aparente del agua en un determinado acuífero (Charette (2001), Hwang (2005), Moore (2006)). Esta información, en especial el último término, resulta esencial para los cálculos que se efectúan a la hora de estimar la descarga subterránea a partir del radio mediante algunas técnicas, tal y como se expone en el siguiente apartado.

2.1.1 El Ra como trazador de origen de los fluidos

El Ra puede ser utilizado exitosamente como trazador del origen de un fluido en el interior de un acuífero costero. Esto es así porque los isótopos ^{226}Ra y ^{228}Ra se generan a partir de la desintegración del Th mientras que los ^{223}Ra y ^{224}Ra surgen a partir de la desintegración del U.

Según la naturaleza de los sedimentos que forman el acuífero, éstos contendrán una proporción distinta de ambos metales radioactivos, y esto permite diferenciar el origen de distintos tipos de agua:

- $^{224}Ra/^{228}Ra > 1$ Indica un origen de aguas carbonatadas, ya que los sistemas carbonatados poseen una mayor afinidad con el U que con el Th (Vinson, et al., 2013).
- $^{224}Ra/^{228}Ra < 1$ Sugiere un origen en un acuífero cuyos sedimentos son ricos en arenas, en cuyos minerales se concentra preferentemente el Th (Vinson, et al., 2013).

Además, existe una fuerte correlación entre óxidos de Mn y el Ra adsorbido, tema que se explica con detalle en el apartado 2.3.1.1. Esta correlación permite que el Ra pueda emplearse como trazador de metales traza dentro en un acuífero (Sun and Torgersen, 2001).

No obstante, los distintos isótopos del Ra no pueden ser utilizados para la prospección de menas de U y Th aguas arriba del acuífero. Ello se debe a que se alcanza muy rápido el equilibrio entre el sólido que emite Ra y el fluido en contacto con éste y por ello la movilidad de los isótopos de Ra es demasiado baja como para ser un trazador útil para esta finalidad (Krishnaswami et al., 1982).

2.2 Modelos de balance de masa con mezcla perfecta. Cálculo de la DAS

En este apartado se describen los modelos que se han utilizado habitualmente para el cálculo de la DAS. Se caracterizan porque no consideran la advección y por ende tampoco la dispersión: se considera que los procesos de adsorción y desadsorción de Ra son instantáneos en comparación con las velocidades que alcanza un flujo en un acuífero costero (Rama and Moore, 1996).

Antes de entrar en detalle en cada uno de los métodos de cálculo de la DAS, se introducen los conceptos de tiempo de residencia y edad aparente, ya que en especial la edad aparente es necesaria para poder calcular posteriormente la DAS. Cabe destacar que los valores de éstos se obtienen aplicando también balances de masa con mezcla perfecta.

2.2.1 Tiempo de residencia y edad aparente de las aguas

Tiempo de residencia

Se define como tiempo de residencia de un fluido en un acuífero costero, el tiempo que le lleva a una masa de agua abandonar el acuífero a través de la interfaz de descarga al mar (Monsen et al., 2002).

El hecho de que los diferentes isótopos de Ra posean diferentes tiempos de vida media implica que con el paso del tiempo la relación entre concentraciones de dos isótopos de Ra varía. Diferentes autores han aprovechado esta característica para proponer diferentes métodos para calcular el tiempo de residencia.

Un primer enfoque fue propuesto en Moore (2000) y posteriormente en Charette (2001). Para aplicarlo se deben tomar primero muestras en el sitio de interés y medir las concentraciones de $^{223}\text{Ra}^{2+}$ y $^{228}\text{Ra}^{2+}$ disueltos en el agua. También se debe conocer la ratio de las concentraciones $[\text{ML}^{-3}]$ de Ra entre $^{223}\text{Ra}^{2+}$ y $^{228}\text{Ra}^{2+}$ en el punto de descarga. Suponiendo que la ratio inicial entre ambos isótopos se mantiene constante y que no hay más aportaciones de Ra una vez producida la descarga, se tiene que la ratio entre $^{223}\text{Ra}^{2+}$ y $^{228}\text{Ra}^{2+}$ al descargar, es igual a la medida en el interior del acuífero multiplicada por la proporción de $^{223}\text{Ra}^{2+}$ desintegrado durante el tiempo de residencia. Se desprecia la parte desintegrada de $^{228}\text{Ra}^{2+}$ porque su tiempo de residencia es muy pequeño en comparación con su tiempo de vida media. Esto puede expresarse, según Charette et al. (2001) como:

$$\left(\frac{^{223}\text{Ra}^{2+}}{^{228}\text{Ra}^{2+}} \right)_{obs} = \left(\frac{^{223}\text{Ra}^{2+}}{^{228}\text{Ra}^{2+}} \right)_i \cdot e^{-\lambda_{223Ra} Tr} \quad (1)$$

Donde la ratio a la izquierda de la igualdad (1) es la que se da en la descarga, la de la derecha es la que se da inicialmente en el interior del acuífero, $\lambda_{223Ra} [\text{T}^{-1}]$ es la constante de desintegración del ^{223}Ra y $Tr [\text{T}]$ es el tiempo de residencia.

Esta propuesta de cálculo resulta, sin embargo, muy imprecisa porque los supuestos en que se basa no se suelen dar en la realidad; siempre se producen aportaciones de Ra en el agua descargada al mar, por lo que los tiempos obtenidos con este cálculo deben tomarse siempre como un límite inferior.

Hwang (2005) y Moore (2006) resuelven este inconveniente planteando balances de masa individuales para dos isótopos (^{224}Ra y ^{228}Ra , por ejemplo) aislando el tiempo de residencia de ambos balances.

$$J^{224}\text{Ra}^{2+} = I^{224}\text{Ra}^{2+} \left(\lambda_{224Ra} + \frac{1}{Tr} \right) \quad (2)$$

$$J^{228}\text{Ra}^{2+} = I^{228}\text{Ra}^{2+} \left(\frac{1}{T_r} \right)$$

Donde J se refiere a los inputs de un isótopo de Ra [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$] mientras I es la concentración [ML^{-3}] de Ra en el sistema. Combinando las dos expresiones anteriores resulta:

$$Tr = \frac{J(^{224}\text{Ra}^{2+}/^{228}\text{Ra}^{2+}) - I(^{224}\text{Ra}^{2+}/^{228}\text{Ra}^{2+})}{I(^{224}\text{Ra}^{2+}/^{228}\text{Ra}^{2+})\lambda_{224\text{Ra}}} \quad (3)$$

Este enfoque tiene un punto que resulta crucial resolver con precisión: se deben disponer de medidas muy precisas de los flujos de Ra (J) al desembocar y de las concentraciones (I) de Ra en el acuífero, lo cual no siempre se consigue.

Para los anteriores cálculos se pueden utilizar los ratios entre dos isótopos cualquiera excepto la $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ porque se alcanza demasiado rápido el equilibrio entre fluido y sedimento (Krishnaswami et al., 1982).

Como matiz final, cuando los tiempos de residencia se suponen del orden de semanas, es decir en acuíferos menos permeables, conviene utilizar el ^{223}Ra en vez del ^{224}Ra debido a su mayor tiempo de vida media (Charette et al., 2007).

Edad aparente del agua (T_w)

Se puede definir la edad aparente de un agua en un acuífero como el tiempo que ha pasado una masa de agua en el acuífero desde la entrada de ésta por uno de sus contornos. La diferencia respecto al Tr es que el T_w es el tiempo que lleva el agua en el acuífero, mientras que el Tr es el tiempo de tránsito de esa masa de agua entre el contorno de entrada y el de salida.

Este concepto no constituye una mera curiosidad, es de hecho un valor que resulta esencial determinar con precisión para aplicar exitosamente algunos de los modelos que se utilizan para estimar la DAS.

Al igual que en el caso anterior, se puede recurrir a las diferencias de vida media en los diferentes isótopos de Ra para obtener este dato. Se puede calcular la T_w para una zona de descarga con múltiples fuentes tal como un estuario, una marisma o un acuífero costero midiendo los ratios de concentración entre un isótopo de vida corta y un isótopo de vida larga (ex. ^{224}Ra y ^{228}Ra) usando la siguiente ecuación (Moore et al., 2006)

$$T_w = \frac{\frac{^{224}\text{Ra}_{DAS}^{2+}}{^{228}\text{Ra}_{DAS}^{2+}} - \frac{^{224}\text{Ra}_{ocn}^{2+}}{^{228}\text{Ra}_{ocn}^{2+}}}{\frac{^{224}\text{Ra}_{ocn}^{2+}}{^{228}\text{Ra}_{ocn}^{2+}}\lambda_{224\text{Ra}}} \quad (4)$$

Donde $^i\text{Ra}_{DAS}^{2+}$ es la concentración [ML^{-3}] del isótopo i en el agua de la zona de descarga, $^i\text{Ra}_{ocn}^{2+}$ es la concentración [ML^{-3}] del isótopo i en el agua de mar u océano y $\lambda_{224\text{Ra}}$ la constante de desintegración de $^{224}\text{Ra}[\text{T}^{-1}]$.

2.2.2 Balance de masa simple

Se trata de la técnica primigenia usada para cuantificar el flujo que aporta la DAS y en la que se basan el resto. Este método fue utilizado por primera vez por Rama y Moore (1996) para estimar las descargas hacia el Atlántico Norte y desde entonces no ha sufrido grandes modificaciones.

El método consiste en definir previamente un volumen de control correspondiente al volumen de una zona costera de mar, tal como una marisma y plantear en él un balance de masa de Ra considerando los posibles inputs y outputs. Los inputs son el Ra aportado por la DAS, así como el Ra generado a partir de los isótopos padre en el lecho del río y sedimentos del acuífero costero, mientras que el output se debe a la degradación de Ra. En este balance el término que interesa es el input de Ra aportado por la descarga subterránea, y aislando dicho término en el balance de masa, en un régimen estacionario, resulta la siguiente ecuación (Rodellas, 2014).

$$\overrightarrow{Ra_{DAS}} = \frac{[Ra - Ra_{mar}] \cdot V}{T_w} + [\lambda \cdot Ra \cdot V] - [F_{sed} \cdot A_{sed}] - [Ra_{rio} \cdot F_{rio}] \quad (5)$$

Ecuación 1: Cálculo del flujo de Ra que descarga al mar mediante balance de masa. Rodellas (2014)

Dónde Ra_{DAS} es el flujo [MT^{-1}] de Ra aportado al sistema considerado por la DAS, Ra es la concentración promedio de radio en el sistema, Ra_{mar} es la concentración promedio [ML^{-3}] en el mar, V es el volumen del sistema en estudio, F_{sed} el flujo difusivo de Ra desde los sedimentos [$ML^{-2}T^{-1}$], el área ocupada por éstos es A_{sed} , Ra_{rio} es la concentración de Ra promedio en el río y F_{rio} [L^3T^{-1}] es el flujo difusivo de Ra desde los sedimentos del río por degradación de isótopos padre. Todos estos parámetros se refieren a un mismo isótopo de Ra.

Este método puede ser aplicado porque muchos términos de ese balance son conocidos o estimables: la concentración de Ra disuelto en el agua de mar es conservativa y se estima tomando un número suficiente de muestras. Ocurre lo mismo con el resto de las concentraciones. La edad aparente del agua puede ser estimada tal y como se explicó anteriormente (Ecuación 4). La aportación por generación radioactiva puede ser estimada tal y como se explica en el apartado 2.3.5. El tiempo de vida media de Ra es un parámetro conocido y la desintegración puede incluso ser despreciada en esta ecuación para ^{226}Ra y en menor medida para ^{228}Ra dados sus largos tiempos de vida media (1600 y 5.75 años respectivamente).

Una vez obtenido el flujo Ra_{DAS} se debe dividir este término por la concentración de Ra^{2+} promedio medida en la DAS y se despeja el flujo total Q_{das} [L^3T^{-1}] aportado por éste.

$$Q_{das} = \frac{Ra_{DAS}}{Ra^{2+}} \quad (6)$$

Este método ha sido utilizado exitosamente en Beck et al. (2007), Charette et al (2001), Kim et al (2005), Moore et al. (2005), Rapaglia et al (2012) y Rodellas (2014) entre otros.

No obstante, este método no aporta información sobre el comportamiento del Ra en el sistema puesto que desprecia los procesos que pueden modificar el comportamiento del Ra en el acuífero, como el intercambio catiónico, y no explica cómo este se ve afectado por los distintos procesos de transporte combinados.

2.2.3 Flujo offshore por mezcla difusiva

Este método es una variación del primero, consiste en otro balance de masa aplicado a la zona de descarga exterior (offshore). Fue propuesto y utilizado por primera vez por Moore (2000). Es un método válido exclusivamente para los isótopos de vida más corta de Ra (^{223}Ra y ^{224}Ra). Se basa en asumir que, en una zona de mezcla dada, con una profundidad y longitud conocidas, el transporte de estos isótopos efímeros solo depende de la difusión turbulenta y de la desintegración radioactiva. Al ser conocida la constante de desintegración y el input de Ra a lo largo de la línea de costa, puede ajustarse un coeficiente de difusión turbulenta horizontal K_h [L^2T^{-1}] a partir de la pendiente del logaritmo natural de la concentración de Ra y la distancia (Rodellas, 2014).

El coeficiente estimado puede utilizarse para calcular el flujo de Ra que aporta la descarga submarina hacia el mar (offshore), el cual es una función de la difusión turbulenta, del gradiente de concentración de Ra respecto la distancia, y de las dimensiones de la zona a estudiar. Dicha función se puede expresar como:

$$\overrightarrow{Ra_F} = K_h \left(\frac{dRa}{dx} \right) \cdot z \cdot L \quad (7)$$

Donde $\overrightarrow{Ra_F}$ es el flujo de Ra offshore [MT^{-1}], $\frac{dRa}{dx}$ es el gradiente de concentración en la distancia, z es la profundidad del acuífero considerado en el que se transporta el Ra y L es la longitud de la línea de costa.

Este método original de Moore fue mejorado en Li & Cai (2011) mediante el uso de dos isótopos a la vez, de tal manera que se corregían los efectos que tuviera el flujo advectivo, por pequeño que este fuera.

Este modelo se ha utilizado con éxito en varios estudios de campo: Moore, (2003), Dulaiova et al., (2006), Boehm et al., (2006) entre otros.

Sin embargo, este modelo se centra en obtener un flujo de Ra offshore, despreciando, como en el caso anterior, los procesos geoquímicos que tienen lugar en el interior del acuífero costero. Al no tener en cuenta cómo se comporta el Ra en la zona de mezcla, no se puede anticipar cual va a ser el input de Ra al mar y esto limita la utilidad y fiabilidad de este método.

Modelos de mezcla en acuíferos costeros

Una vez más, Moore (2003) recurre a un nuevo balance de masa como método para calcular la DAS mediante el Ra.

En esta ocasión, se trata de un modelo válido para acuíferos en los que existen dos o más fuentes diferenciadas de agua, las cuales se mezclan en el acuífero costero con el agua que recircula desde el mar y descargan en un punto. Cada una de las DAS que se mezclan en el acuífero costero aporta una cantidad determinada de un isótopo de Ra en función de la mineralogía de la zona fuente. Por ello se puede establecer los siguientes balances (Rodellas, 2014) para los dos isótopos de más larga vida de Ra (^{226}Ra , ^{228}Ra) para hallar las fracciones de flujo que aporta cada fuente al punto de descarga que se estudie:

$$\begin{aligned} f_{ocn} + f_{das1} + f_{das2} &= 1 \\ {}^{226}\text{Ra}_{ocn} \cdot f_{ocn} + {}^{226}\text{Ra}_{das1} \cdot f_{das1} + {}^{226}\text{Ra}_{das2} \cdot f_{das2} &= {}^{226}\text{Ra}_{st} \\ {}^{228}\text{Ra}_{ocn} \cdot f_{ocn} + {}^{228}\text{Ra}_{das1} \cdot f_{das1} + {}^{228}\text{Ra}_{das2} \cdot f_{das2} &= {}^{228}\text{Ra}_{st} \end{aligned} \quad (8)$$

Donde ${}^iRa_{ocn}$ es la concentración [ML^{-3}] del isótopo dado de Ra en el océano y ${}^iRa_{das}$ la concentración del mismo isótopo de Ra en la zona de descarga correspondiente al subíndice, ${}^iRa_{st}$ la concentración del isótopo i en el punto de descarga estudiado y f_{ocn} y f_{das} son las fracciones respectivas a cada fuente indicada en el subíndice.

Aunque en los balances mostrados se utilizan isótopos de larga vida, también es posible utilizar este método con el ${}^{223}Ra$ y ${}^{224}Ra$ si se incorpora el término de desintegración en las ecuaciones.

Se puede estimar la DAS de cada fuente como:

$$DAS_x = \frac{f_{DASx} \cdot V}{Tw} \quad (9)$$

Ecuación 2: Descarga subterránea a partir del flujo aportado por cada fuente. (Rodellas, 2014)

Este modelo es muy útil para cuantificar la importancia relativa de cada fuente de descarga subterránea pero como en el resto de modelos anteriores, no tiene en consideración la influencia de la geoquímica en el comportamiento del Ra y por ello los resultados que ofrece conllevan cierta incertidumbre.

2.3 Modelo geoquímico: modelo de transporte reactivo con advección y dispersión

Los modelos anteriores no logran reproducir con exactitud el comportamiento del Ra en un acuífero costero por tres razones fundamentales

En primer lugar, todos ellos se basan fundamentalmente en la toma de medidas de Ra en diversos puntos de la zona de estudio y aislar a partir de éstas la aportación de Ra de la DAS. Los balances anteriores no se plantean como ecuaciones diferenciales de tiempo. Por ello, los resultados que arrojan son solo representativos de un instante de tiempo y no permiten llevar a cabo extrapolaciones sin tomar antes nuevas medidas de Ra. Se obtienen por lo tanto los resultados puntuales en el tiempo.

En segundo lugar, no consideran en ningún momento la influencia que tiene la geoquímica del acuífero costero en el comportamiento del Ra. Concretamente, estas ecuaciones no incluyen los efectos del intercambio de Ra^{2+} con otros cationes.

Asimismo, asumen que los procesos de transporte másico se pueden despreciar, y si bien el efecto directo que éstos pueden tener en las concentraciones de Ra^{2+} es menor, el efecto indirecto puede ser muy grande ya que el flujo en el interior de un acuífero costero transporta abundantes cationes en solución, y la interacción y competición de éstos con Ra^{2+} para adsorberse puede afectar a las concentraciones de Ra^{2+}

En definitiva, si bien permiten obtener un caudal de DAS no ofrecen ninguna información sobre lo que acontece en el interior del acuífero costero porque no consideran la geoquímica. Tampoco permiten prever cómo una alteración de las condiciones geoquímicas puede afectar al cálculo y por lo tanto conllevan incertidumbre.

Según Kiro et al. (2012) solo un modelo geoquímico de transporte reactivo multidimensional y dependiente de la densidad puede reflejar en sus resultados aspectos como la mezcla entre agua dulce y salada, los efectos de la salinidad en el transporte de Ra, así como tener en cuenta condiciones transitorias.

La ecuación completa que gobierna el proceso de transporte reactivo de Ra en un acuífero costero es un balance de masa dependiente del tiempo en el que se consideran conjuntamente los procesos de transporte, el balance radioactivo, así como la adsorción y la desadsorción. Al tener en cuenta todos estos factores, resuelve el déficit de los otros tres modelos anteriores. Según Hughes and Standford (2005) esta ecuación, para un isótopo dado de Ra, puede ser expresada como:

$$\frac{d\phi S_w \rho_w R a^{2+}}{dt} + \frac{d(1-\phi) \rho_s R a - X_2}{dt} = -\nabla \cdot (\phi S_w \rho_w \vec{v} R a^{2+}) + \nabla \cdot (\phi S_w \rho_w D_{dif} \bar{I} + \overline{D_{disp}}) \cdot \nabla R a^{2+} + \phi S_w \rho_w P_0 - \phi S_w \rho_w \lambda R a^{2+} - (1 - \phi) \rho_s \lambda R a - X_2 \quad (10)$$

Donde ϕ = porosidad [-], S_w = saturación de los poros en agua [-], ρ_w = densidad del agua [ML^{-3}], ρ_s = densidad del sedimento [ML^{-3}], \vec{v} = vector velocidad flujo [LT^{-1}], D_{dif} = coeficiente de difusión [L^2T^{-1}], $\overline{D_{disp}}$ = tensor de dispersividad, \bar{I} = tensor identidad, P_0 = término de generación de Ra ($\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$) λ = constante de degradación del isótopo [T^{-1}], $R a^{2+}$ = concentración en agua del isótopo [ML^{-3}] y $R a - X_2$ = concentración adsorbida del isótopo de Ra [ML^{-3}]. En las ecuaciones siguientes se mantendrá esta notación.

La viabilidad y precisión en el uso de este modelo radica, en el caso de los isótopos de vida corta, en obtener una correcta estimación del término P_0 , tal y como se explicará en el apartado 2.3.5.

Este modelo se ha usado con éxito en estudios como el de Kiro et al. (2012) y en él se basará el modelo final que se utilizará para estudiar el comportamiento del Ra en un acuífero costero.

2.3.1 Adsorción y Desadsorción e Intercambio catiónico del Ra

El Ra se encuentra disuelto en el agua en forma de iones libres $R a^{2+}$ o bien formando complejos como el $R a S O_4^0$ los cuales tienen el potencial de interaccionar con un sólido y adsorberse a la superficie de éste.

En primer lugar, conviene definir que es la adsorción – desadsorción y remarcar la diferencia de este proceso con el intercambio catiónico.

Se entiende por adsorción el proceso fisicoquímico por el cual una partícula en disolución o adsorbato se adhiere a la superficie de un sólido o adsorbente. La desadsorción, por otro lado, es el proceso inverso por el cual la partícula pasa de la superficie del sólido a disolverse en el fluido. Ambos procesos se pueden producir mediante tres mecanismos:

- Adsorción física: atracción entre adsorbente y adsorbato debida a las fuerzas de Van der Waals.
- Quimisorción: se debe a la formación de enlaces químicos entre los solutos y el adsorbente.
- Intercambio catiónico: se trata del intercambio constante entre los cationes adsorbidos en la superficie del sólido, la cual está cargada negativamente, y los cationes disueltos en la solución. Se trata de un proceso muy rápido, reversible y dinámico. (Vinson et al., 2013)

A menudo en la bibliografía se usan indistintamente intercambio catiónico y adsorción – desadsorción como si se tratasen del mismo concepto, pero no es así, el primero es un contribuyente del segundo. Esto sucede porque se trata del principal contribuyente a la adsorción y desadsorción, y por ello debe comprenderse su funcionamiento y debe incorporarse al cálculo.

2.3.1.1 Adsorción y desadsorción:

La adsorción y desadsorción globales de Ra se suelen expresar en un coeficiente de distribución (K_d), el cual es el cociente entre Ra adsorbido y Ra disuelto suponiendo $\rho_w=1$.

$$K_d = \frac{Ra - X_2}{Ra^{2+}} \quad (11)$$

Alternativamente, y de forma más habitual en el caso del Ra, se emplea el coeficiente de distribución adimensional (K) de Krishnaswami et al. (1982).

$$K = \frac{(1 - \phi)\rho_s K_d}{\phi} \quad (12)$$

Los autores del anterior coeficiente dedujeron que el cociente entre el Ra desintegrado y el Ra generado de un mismo isótopo podía expresarse en función de la adsorción y la desadsorción del siguiente modo:

$$\frac{\lambda Ra^{2+}}{P_0} = \frac{k_2 + \lambda}{k_1 + k_2 + \lambda} \quad (13)$$

Donde k_1 es constante de la tasa de adsorción del isótopo de Ra al sedimento (T^{-1}) y k_2 es la constante de la tasa de desadsorción del isótopo Ra hacia el fluido (T^{-1}) y λ es la constante de desintegración del isótopo de Ra (T^{-1}).

Si se supone alcanzado el estado estacionario y no se dan gradientes significativos en las concentraciones de Ra, la ecuación de transporte de Ra puede reescribirse como:

$$Ra^{2+} = \frac{P_0}{\lambda(K + 1)} \quad (14)$$

Al igualar las ecuaciones 13 y 14 se tiene que $K = \frac{k_1}{k_2 + \lambda}$. Si $k_2 \gg \lambda$ entonces $k_1/k_2 = K$. Esto sucederá para isótopos de vida larga como el ^{226}Ra (Krishnaswami et al., 1982). k_1/k_2 es una medida directa del Coeficiente de distribución adimensional (K) en estos casos.

También se deduce de estas igualdades que, una vez conocido el término de generación radioactiva P_0 , el resto de los términos de la ecuación (13) son conocidos o calculables y se puede obtener directamente $k_1/k_2 = K$, por ello se debe poder conocer el valor de este parámetro. En el apartado 2.3.5.3 se explica cómo se puede estimar su valor.

- Factor de retardo (Rf):

Se trata de un coeficiente que indica el factor temporal en que se retarda el transporte de una sustancia, en este caso Ra^{2+} como consecuencia de los procesos de adsorción y desadsorción. Se puede expresar como:

$$Rf = 1 + K \quad (15)$$

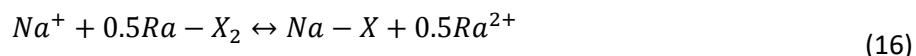
En Luo et al. (2000) se demuestra que el coeficiente de retardo de los diferentes isótopos de Ra es aproximadamente igual y que puede ser estimado a partir de la ratio $^{222}\text{Rn}/^{224}\text{Ra}$, según un procedimiento que se explica en el apartado 2.3.6.

2.3.1.2 Intercambio catiónico:

La zona de mezcla existente en los acuíferos costeros es un medio geoquímico dinámico en la que la interacción entre fluido y suelo es un elemento crucial del transporte reactivo de cualquier elemento, y el Ra no es una excepción a ello.

Al interactuar un fluido conteniendo determinada concentración de cationes con un suelo que posee cationes adsorbidos, se produce una reacción entre los cationes de ambas fases, conocida como reacción de intercambio catiónico y que gobierna la adsorción y desadsorción de los cationes en el sedimento.

Esta reacción, tomando como ejemplo el intercambio entre Na y Ra puede expresarse como:



Y cuya ley de acción de masa puede escribirse como:

$$K_{eq_{Na^+/Ra^{2+}}} = \frac{[Na - X][Ra^{2+}]^{1/2}}{[Ra - X_2]^{1/2}[Na^+]} \quad (17)$$

Donde Na^+ y $Na - X$ se refieren al Na disuelto y adsorbido respectivamente, y $K_{eq_{Na^+/Ra^{2+}}}$ se refiere a la constante de equilibrio de la reacción o constante de disociación (Schubert et al., 1950). Tanto la reacción de intercambio como la ley de acción de masa aquí se expresan como una fracción de los cationes totales intercambiables o según la convención de Gaines-Thomas (1953), aunque también podría expresarse como una fracción del número de sitios intercambiables según la convención de Gapon (1933). El uso de una u otra convención introduce variaciones leves en los cálculos (Appelo and Postma 2005).

La magnitud de esta reacción depende de la capacidad de intercambio catiónico (CEC), que se puede definir como la cantidad de carga positiva que puede ser intercambiada por unidad de masa de minerales (Brady & Weil, 2007).

Cuanto mayor es la capacidad de intercambio catiónico, más cationes se pueden intercambiar. La CEC depende de numerosas variables, destacando entre ellas la naturaleza del suelo; suelos como arcillas o suelos ricos en materia orgánica poseen una elevada capacidad de adsorber cationes gracias a su elevada superficie específica (Breeuwsma et al., 1986). Se puede afirmar que por lo general en estos tipos de suelos se producirá un fuerte intercambio catiónico.

En la ecuación de transporte reactivo (Ecuación 10) estas reacciones de intercambio catiónico se encuentran recogidas implícitamente en el primer término de la ecuación:

$$\frac{d\phi S_w \rho_w Ra^{2+}}{dt} + \frac{d(1 - \phi) \rho_s Ra - X_2}{dt} \quad (18)$$

Es decir, la variación de Ra adsorbido y desadsorbido por unidad de tiempo, que dependerá de las constantes de equilibrio entre Ra y cada uno de los cationes presentes en la solución, así como de la CEC del sólido a considerar.

2.3.1.3 Factores que controlan la adsorción y desadsorción global del Ra

- Relativos a la fase sólida:
 - **Presencia de óxidos de manganeso, hierro y sulfuros:**
En diversos estudios (Beck and Cochran, (2013) y Gonnee et al., (2008)), se llevaron a cabo experimentos en los que se mezcló agua sin Ra, de distintas salinidades, con sedimentos de acuíferos costeros conteniendo diversas proporciones de estos óxidos. Tras mantener el sedimento en contacto con el agua durante un cierto tiempo (0.5-48h), se midieron las concentraciones de Ra en el agua. Los resultados demostraron que el K_d de Ra se incrementa cuando en el sedimento se hallan hidróxidos de hierro, manganeso y sulfuros, posiblemente porque éstos contribuyen a una mayor CEC. En especial el Ra presenta la mayor tendencia a adsorberse en la superficie de hidróxidos de Mn (Gonnee et al., 2008), pero dada la escasez de éstos y la abundancia de los hidróxidos de Fe en los acuíferos costeros, deben considerarse ambos, uno por potencia de efecto y el otro por cantidad. Se apunta a que este es el factor más determinante o con mayor potencial, pero también se tiene en cuenta que tales óxidos no presentan abundancia en muchos acuíferos costeros o bien quedan restringidos a zonas concretas.
 - **Sedimentos silicatados:** en éstos la sorción está muy fuertemente correlacionada con la abundancia de silicatos secundarios con elevada CEC (95-140meq/100g), siendo la mayor en zeolitas y seguida por las arcillas (Ames et al., 1983).
 - **Superficie específica de los granos del sedimento:** Existe proporcionalidad positiva entre la superficie específica y la K_d . Una mayor superficie específica en los granos implica una mayor CEC (Appelo and Postma, 2005) y por lo tanto más cationes de Ra pueden ser intercambiados. No obstante, se ha demostrado que esta propiedad no es tan importante como la especie mineral de los granos. Por ejemplo, la K_d medida para la hematites es mayor que para la magnetita a pesar de que la superficie específica del segundo óxido es mayor (Beck and Cochran, 2013).
 - **Presencia de materia orgánica:** Originalmente (Moore, 1996), se constató que, en ausencia de óxidos, en sedimentos poco profundos de marisma los K_d de Ra son muy bajos debido a la presencia excesiva de materia orgánica adsorbida, que ocupa gran parte de los lugares de intercambio catiónico. Este hecho conlleva que el Ra se encuentre disuelto en el agua intersticial del sedimento.
Posteriormente se comprobó que, la presencia de materia orgánica aumenta K_d (Beck and Cochran, 2013). Esto se debe a que los compuestos orgánicos poseen una elevada superficie específica y suelen favorecer en la precipitación de sulfuros, condiciones que favorecen la adsorción de Ra.
- Relativos a la fase líquida
 - **Salinidad:** Numerosos estudios sobre datos de campo (Beck and Cochran, (2013) y Gonnee et al., (2008)), demuestran que existe una correlación directa entre salinidad del fluido y desadsorción del Ra adsorbido en el sedimento, hasta que se alcanza una salinidad límite para la cual la desadsorción de Ra es completa y no se producen incrementos de la concentración de Ra en el fluido (Vinson et al., 2013).
En estos mismos estudios se apunta a que en ausencia de óxidos, la salinidad es un factor muy importante, sin embargo, cuando dichos óxidos están presentes, el factor fundamental que gobierna la adsorción y desadsorción de Ra es la existencia un rango de pH determinado.

Por último, en fluidos poco salinos el Ra disuelto se presenta como Ra^{2+} y tiene mayor facilidad para adsorberse. En salmueras, además de Ra^{2+} , se forman complejos RaSO_4^0 , RaCO_3 y RaCl^+ cuya movilidad es menor (Porcelli and Swarzenski, 2003).

- **PH:** En los trabajos citados en las líneas precedentes, también se ha demostrado que se da una adsorción máxima de Ra cuando el pH del fluido está en un rango entre 5 y 8.5. Es precisamente este el rango propio de un acuífero costero. Es un factor importante en el K_d , a la par con la naturaleza del sedimento. En Gonnee, et al. (2008) se señala además que para pH bajos (pH=5 o menos) se da desadsorción de Ra incluso para salinidad 0g/L, como consecuencia de la disolución de los óxidos a los que el Ra se adsorbe.
- **Condiciones redox:** El Ra no es sensible a las condiciones redox, pero sí que lo son los óxidos de Mn y Fe a los que se adsorbe preferentemente. La presencia de materia orgánica junto a sulfatos puede llevar a la reducción de dichos óxidos y a la consiguiente desadsorción de Ra del sedimento (Vinson et al., 2013).
- **Competitividad catiónica:** Se trata de la competición que existe entre cationes en disolución para intercambiarse con cationes adsorbidos en el sedimento.
 - **Cationes comunes:** En Vinson et al. (2013) se prueba una competición por el intercambio catiónico entre cationes comunes divalentes (como Mg^{2+} , Ca^{2+}) y Ra^{2+} que conlleva una menor adsorción en el sedimento y a una mayor concentración de Ra^{2+} en aguas donde estos cationes prevalecen. La competición es menor con cationes comunes monovalentes (K^+ , Na^+).
 - **Fe-Ra:** Si el fluido es rico en Fe^{3+} disuelto ($\text{Fe}^{3+} > 5\text{mg}/15\text{L}$), K_d disminuye (Koulouris, 1996). No obstante, de acuerdo con Beck and Cochran (2013) no se aprecia tal competición para niveles de Fe superiores a los habituales en los acuíferos costeros y se considera que el Fe disuelto no juega un rol importante en la adsorción de Ra. Existe, por lo tanto, falta de consenso al respecto a la competición entre ambos iones.
 - **Ba-Ra:** originalmente (Gonnee et al., 2008) se consideró que hay competición entre cationes, pero en Beck and Cochran (2013) se demuestra que en realidad la disminución de K_d de Ra en fluidos con Ba disuelto se debe a una coprecipitación en Barita cuando el fluido posee sulfatos en disolución.
- **Presencia de sulfatos:** En aguas con concentraciones bajas de Ba, se produce el complejo RaSO_4^0 que contribuye a la desadsorción de Ra y a la solubilización de éste en agua (Vinson et al., 2013).
- **Ácidos orgánicos:** El Ra forma complejos con ácidos orgánicos comunes y cuanto mayor es la concentración de estos ácidos en el agua de los poros, mayor tendencia tiene a desadsorberse y quedar en solución en forma de complejos (Schubert et al., 1950).
- **Temperatura:** El Ra al igual que el resto de los elementos alcalinotérreos, posee una entalpía de adsorción negativa pero baja, por lo que incrementos en la temperatura (0 a 60º) deberían aumentar, en teoría, su adsorción. Sin embargo, en Beck and Cochran (2013) se apunta hacia la importancia, una vez más, de la naturaleza del sedimento ya que ésta controla la entalpía de adsorción. Se concluye que debido a la variabilidad de entalpías de adsorción que se dan por la coexistencia de diferentes sedimentos en acuíferos costeros, las entalpías de adsorción son cercanas a cero por lo que la adsorción de Ra apenas se ve afectada ante variaciones de la temperatura.

○ **Saturación de oxígeno del agua:**

Condiciona fuertemente las condiciones redox. En profundidades menores a 10 cm la saturación de oxígeno del agua de los poros es habitualmente mayor al consumo de O_2 de los microorganismos y este superávit favorece la mineralización de óxidos de Mn y Fe, con la consiguiente adsorción de Ra a éstos (Sun and Torgersen, 2001). Para profundidades de decenas de centímetros no se da este exceso de oxígeno, no cristalizan óxidos de Mn y Fe y por lo tanto la adsorción de Ra es menor.

A continuación, se clasifican en la Tabla 2 todos estos factores según la importancia que tienen en la adsorción y desadsorción del Ra:

Factores que controlan la adsorción y desadsorción de Ra		
+ IMPORTANCIA -	Fase sólida	Fase líquida
	Óxidos de Mn, Fe, sulfuros Sedimentos silicatados Superficie específica Presencia de materia orgánica	Salinidad pH Condiciones redox Competitividad catiónica Presencia de sulfatos Óxidos orgánicos Temperatura Saturación de oxígeno

Tabla 2: Factores que controlan la adsorción y desadsorción de Ra clasificados por importancia.

2.3.2 Advección

Se trata en este caso del transporte de Ra^{2+} debido a la existencia de un flujo de Darcy caracterizado por una velocidad que depende de cuán permeable y poroso es el medio.

De acuerdo con Moore (1996), en la zona de mezcla se da un transporte advectivo controlado por la existencia de un flujo ascendente. Éste se genera por el gradiente hidráulico desencadenado por las intrusiones de agua marina, tal y como se aprecia en la Figura 2.

El término advectivo puede ser despreciado en la ecuación de transporte del Ra dadas las bajas velocidades del flujo de agua en acuíferos comparadas con la rapidez de los fenómenos de degradación y generación y con la instantaneidad de las reacciones de intercambio catiónico para este elemento (Kiro et al., 2012). Sin embargo, si se pretende modelizar la interacción de Ra con otros cationes debe añadirse la advección puesto que, debido a este mecanismo, se transporta la carga catiónica con la que reacciona el Ra a lo largo y ancho de un acuífero.

Además, en modelos en los que se tiene en cuenta el efecto de la bioturbación se debe incorporar un término de bio-advección, un flujo vertical y descendiente que transporta agua superficial hacia el interior del sedimento (Sun and Torgersen, 2001).

2.3.3 Dispersión

Se trata del efecto producido en el transporte de Ra^{2+} y otras sustancias que contiene un fluido debido a heterogeneidades en la distribución de velocidades en el flujo. Este efecto, un flujo en si (j_{disp}), es proporcional al gradiente de concentración de Ra^{2+} y se expresa mediante la ley de Fick de dispersión. Para el Ra ésta toma la forma siguiente:

$$j_{disp} = -\overline{\overline{D}}_{disp} \nabla Ra^{2+} \quad (19)$$

Dónde $\overline{\overline{D}}_{disp}$ es el tensor de dispersión, en la cual se recogen las heterogeneidades de velocidad, denominadas dispersividades. En un medio bidimensional y con flujo multicomponente, este tensor toma la siguiente expresión:

$$\overline{\overline{D}}_{disp} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_L v_x^2 + \alpha_T v_y^2}{|v|} & \frac{(\alpha_L - \alpha_T) v_x v_y}{|v|} \\ \frac{(\alpha_L - \alpha_T) v_x v_y}{|v|} & \frac{\alpha_L v_y^2 + \alpha_T v_x^2}{|v|} \end{pmatrix} \quad (20)$$

Donde α_T es la dispersividad transversal[L], que es la heterogeneidad de velocidades en la dirección perpendicular al flujo, α_L es la dispersividad longitudinal[L] que es aquella en la dirección paralela a éste y v_x y v_y designan las velocidades [LT^{-1}] en las direcciones de los respectivos subíndices.

Si en un modelo, el flujo de agua es paralelo al eje de abscisas, el tensor de dispersividad resulta:

$$\overline{\overline{D}}_{disp} = \begin{pmatrix} \frac{\alpha_L v_x}{|v|} & 0 \\ 0 & \frac{\alpha_T v_x}{|v|} \end{pmatrix} \quad (21)$$

De acuerdo con Gelhar et al. (1992), existe una correlación evidente entre la escala longitudinal del acuífero considerado y sus dispersividades (Figura 4).

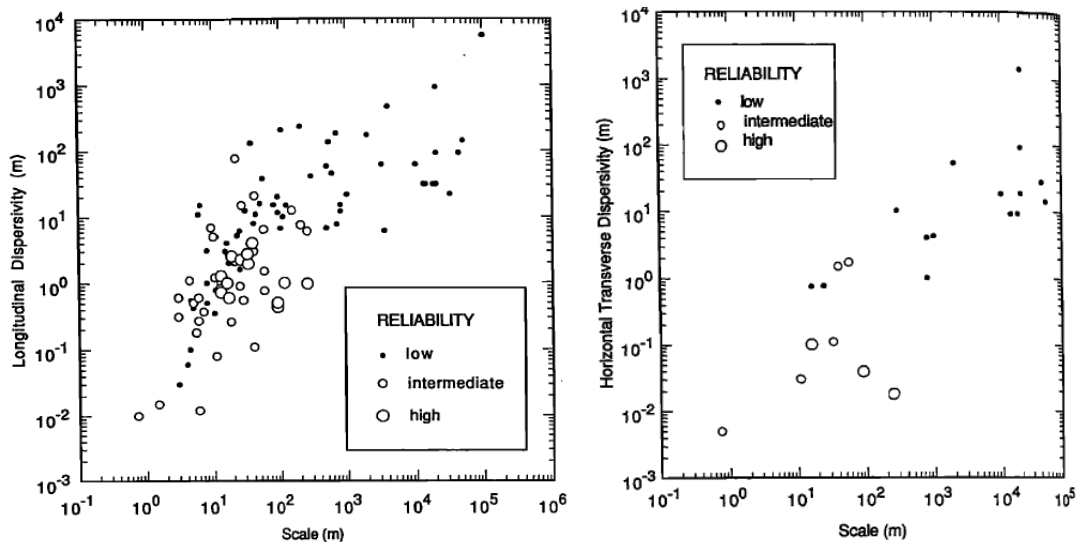


Figura 4: Dispersividad longitudinal y transversal en función de la escala longitudinal del acuífero (Gelhar et al., 1992)

No obstante, la correlación que se observa en la Figura 4 carece de fiabilidad para dimensiones superiores a 300m lineales. Para estas escalas, los resultados de los experimentos de dispersión mediante los cuales se obtuvieron los datos de correlación se encuentran fuertemente influenciados por contaminación del entorno, por lo que aconseja tomar estos datos con precaución.

Además, se recalca que debe tenerse en cuenta también el hecho de que existe una variación de hasta tres órdenes de magnitud en la dispersividad para una misma escala que se debe a diferencias en la heterogeneidad del acuífero, por lo que resulta conveniente caracterizar el medio para reducir la incertidumbre relativa a ésta antes de escoger el valor de la dispersividad.

2.3.4 Difusión

Se trata del transporte de Ra^{2+} debido al movimiento aleatorio de éste en el interior del sólido. Este flujo (j_{dif}) es proporcional al gradiente de la concentración de Ra^{2+} en el medio y se rige por la ley de Fick para la dispersión. Para el transporte de Ra, ésta puede expresarse como:

$$j_{dif} = -D_{dif} \nabla Ra^{2+} \quad (22)$$

Dónde D_{dif} es el coeficiente de difusión [$L^2 T^{-1}$]. Respecto a este, puede distinguirse, por un lado, la difusión molecular, que es aquella que se da como consecuencia del movimiento aleatorio de los cationes Ra^{2+} en todas direcciones (movimiento Browniano). Por el otro, se tiene lo que se denomina biodifusión, es decir, el movimiento aleatorio de los cationes Ra^{2+} debido a la bioturbación del medio por seres vivos.

Se tiene entonces que $D_{dif} = D_{mol} + D_{bio}$. D_{dif} acostumbra a tener un valor promedio de $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ en el caso del Ra^{2+} , similar a muchos otros cationes, si bien este valor varía bastante según los minerales que constituyen los granos del sedimento del acuífero.

Por lo general, para profundidades de escasos centímetros $D_{bio} \gg D_{mol}$ y por lo tanto se desprecia este segundo término. Para profundidades mayores a varias decenas de centímetros, el transporte difusivo de Ra es, fundamentalmente, molecular (Sun and Torgersen, 2001).

Tanto la difusión como la dispersión son función del gradiente de la concentración de Ra, y por ello pueden agruparse en un solo término, tal y como se aprecia en la ecuación 10. No obstante, el coeficiente de difusión suele ser muy bajo en comparación con la dispersión (Neretnieks, 1980), de tal modo que $D_{dif} \bar{I} \ll \overline{D_{disp}}$, y por ello, habitualmente tiende a despreciarse el término difusivo.

2.3.5 Balance radioactivo

La radioactividad del Ra y el hecho de ser un elemento que a su vez se genera a partir de otros elementos radioactivos obliga a tener en consideración su generación y degradación. Además se deberán particularizar estos efectos para cada isótopo dados los diferentes tiempos de vida media tanto de éstos como de los isótopos de U, Th que los generan.

Se entiende por balance radioactivo de un isótopo de Ra el balance de masa entre el Ra que se desintegra y el Ra que se genera por degradación de su isótopo padre. En una situación de equilibrio radioactivo, este se puede expresar, tomando como ejemplo el ^{224}Ra como:

$$(^{224}\text{Ra}^{2+} + ^{224}\text{Ra} - X_2) \lambda_{Ra224} = (^{228}\text{Th}^{4+} + ^{228}\text{X} - \text{Th}_4) \lambda_{Th228} + P_{recoil} = P_0 \quad (23)$$

Donde el término de la izquierda se refiere al Ra que se degrada y la expresión de la derecha se corresponde con el ^{224}Ra que se genera tanto por desintegración del ^{228}Th como vía Alpha recoil (P_{recoil})

Si bien en esta ecuación P_0 incluye el Ra que se genera por la desintegración del isótopo padre adsorbido, habitualmente, $^{228}\text{Th}^{4+} + ^{228}\text{X} - \text{Th}_4 < \widehat{\text{Th}}$, por ello a veces en la bibliografía se tiende a tomar P_0 directamente como el Ra generado a partir del Th contenido en los cristales ($\widehat{\text{Th}}$).

2.3.5.1 Equilibrio secular

Se trata de la situación que se alcanza entre el isótopo padre y el hijo cuando las actividades de ambos, entendidas como núcleos desintegrados por unidad de tiempo, se igualan. Para que ocurra esta situación en la realidad, debe darse que la vida media del isótopo padre sea muy larga en comparación con la del hijo. En la práctica, a la hora de realizar cálculos de transporte reactivo de Ra, esta circunstancia deberá tenerse en consideración cuando se trabaje con ^{224}Ra y ^{223}Ra , ya que para isótopos de vida corta el equilibrio secular se alcanza transcurridas horas/días (Michael et al., 2011), generalmente para tiempos menores al tiempo de residencia. En este supuesto, el balance radioactivo del Ra será igual a una constante más la aportación del Alpha recoil. En equilibrio secular, las actividades de los isótopos considerados podrían expresarse como:

$$\begin{aligned} ^{228}\text{Th}\lambda_{\text{Th}228} &= ^{224}\text{Ra}\lambda_{\text{Ra}224} \\ ^{224}\text{Ra} &= \frac{\text{Th}\lambda_{\text{Th}228}}{\lambda_{\text{Ra}224}} \end{aligned} \quad (24)$$

Donde la única indeterminación es la concentración de Th en el sólido pues apenas hay Th^{4+} en disolución. De ahí la necesidad de poseer medidas precisas de la concentración de Th en el sólido.

Si se quiere garantizar la existencia de equilibrio secular entre Ra y Rn en un experimento de breve duración de transporte de ^{226}Ra , ^{224}Ra o ^{223}Ra , se deberá asegurar que el fluido y el sólido han estado en contacto durante tres semanas (Corbett et al., 1998) antes de iniciar el experimento.

2.3.5.2 Generación radioactiva (P_0) Fuentes de Ra en el acuífero

La ecuación de generación para el ^{224}Ra a partir de ^{228}Th se puede escribir como:

$$(^{228}\text{Th}^{4+} + ^{228}\text{Th} - \text{X}_4)\lambda_{\text{Th}228} + P_{recoil} = P_0 \quad (25)$$

De ella se deducen dos fuentes de ^{224}Ra :

- A partir de la degradación Th^{4+} y Th adsorbido

El Ra se genera de forma natural a partir del Th^{4+} disuelto y del Th adsorbido, si bien las concentraciones de Th^{4+} en el agua son muy bajas (<100dpm/100L) y la aportación de Ra de éstas suele ser despreciable (Krishnaswami et al. 1982).

En cuanto al Th adsorbido, Bollinger and Moore (1993) estiman que un 40% de los isótopos padres de Ra se encuentran adsorbidos en el sedimento, estando el 60% restante integrados en la red cristalina de diversos minerales del sedimento. Son los átomos radioactivos adsorbidos los que van a generar Ra desadsorbible el cual puede intercambiarse fácilmente con otros cationes transportados en las aguas del acuífero.

Este porcentaje varía en función del tipo de suelo y los minerales que lo integran, y es necesario cuantificarlo de cara a obtener una estimación correcta del Ra desadsorbible generado.

Se puede estimar la cantidad de U, Th adsorbidos a partir de diversos ensayos que extraen el U, Th del sedimento tales como la extracción mediante bicarbonato de sodio, uso de agua subterránea artificial y experimentos de intercambio isotópico (Kohler, et al. 2004).

- U y Th en cristales: Alpha recoil (P_{recoil})

Dentro del porcentaje de núcleos radioactivos que forman parte de redes cristalinas, una pequeña parte, aquellos átomos de U y Th que se encuentran cerca de la superficie de contacto entre cristal y fluido, también pueden generar Ra absorbible o soluble a partir del fenómeno de Alpha recoil.

Al desintegrarse un núcleo radioactivo de Th o U, este emite energía, una o varias partículas Alpha y uno o varios átomos. Las partículas Alpha tienen una masa despreciable en comparación a los átomos generados (Ra) y por ello son propulsadas a gran velocidad. Los átomos fruto de la desintegración, a su vez experimentan un desplazamiento menor en la dirección opuesta a la de la partícula Alpha, una suerte de retroceso. En el caso del Ra, la desintegración del Th impulsa los distintos isótopos de Ra entre 35 y 43nm (Eggeling et al., 2013), rango de distancia máximo en el que se da aportación por Alpha recoil.

Los factores que controlan la aportación de Ra al fluido del acuífero por Alpha recoil son los siguientes (Tabla 3).

Aportación de Ra^{2+} por Alpha recoil	Factor
	Tamaño grano minerales con U, Th.
	Isótopos de U, Th: mayor cuanto más corta es la vida media
	Velocidad de disolución de los cristales. Mayor aporte en sulfatos y sales. Menor en silicatos.
	Tendencia a adsorción de los isótopos de Ra Krishnaswami et al., (1982).

Tabla 3: Factores de los que depende la aportación de Ra^{2+} a partir del Alpha recoil

Por lo general el efecto de la disolución de los cristales en la aportación de Ra puede ser despreciado en relación con el Alpha recoil ya que es un proceso que cuya escala temporal es mucho mayor al tiempo de vida media de ciertos isótopos de Ra. Una posible excepción es el ^{226}Ra que con 1600 años de tiempo de vida media puede permanecer en los cristales durante un tiempo superior al de la disolución y, por lo tanto, la disolución de éstos puede contribuir con ^{226}Ra al sistema (Vinson et al., 2013).

El Alpha recoil puede llegar a ser la principal fuente de Ra en acuíferos en los que no se producen cambios bruscos de salinidad ya en estos ambientes el intercambio catiónico no es muy importante (Vinson, et al. 2013). Ésta es una razón fundamental para estudiar las variaciones de salinidad en un acuífero costero.

La tasa de abastecimiento de un isótopo de Ra al líquido por Alpha recoil (P_{recoil}) se puede calcular, teóricamente a partir de la siguiente expresión (Kigoshi, 1971):

$$P_{recoil} = \frac{1}{4} L S \rho_g \widehat{Th} \lambda_{Th} \frac{1}{V} \quad (26)$$

Donde L es el alcance del retroceso durante la desintegración de $Th[L]$, S es el área del grano [L^2], ρ_g es la densidad de éste [ML^{-3}], V es el volumen de sedimento [L^3], \widehat{Th} es la masa de Th por gramo de sedimento $[-]$ y λ_{Th} es la constante de desintegración [T^{-1}] del isótopo de Th padre.

Si bien una mayor área significa, según la ecuación 26 (Kigoshi, 1971) un mayor aporte de Ra , si las dimensiones de la partícula sólida crecen, la probabilidad (Pr) de que se libere de ésta un átomo de Ra decrece, según la siguiente relación:

$$Pr = \frac{3}{4} \left[\frac{L}{R} - \frac{1}{12} \left(\frac{L}{R} \right)^3 \right] \quad (27)$$

Donde $R [L]$ es el radio de la partícula sólida.

Otros métodos, también basados en la geometría de las partículas permiten estimar la aportación debida al Alpha recoil entre los que destaca el de Krishnaswami et al., (1982).

2.3.6 Desequilibrio radioactivo e isotópico. Consecuencias. Estimación de disolución y precipitación

Una de las consecuencias teóricas que se deducen del concepto de equilibrio secular, es que la ratio entre las concentraciones entre un isótopo dado de Ra y su isótopo padre sea constante.

Esto, sin embargo, no se cumple siempre en la práctica. El Ra se adsorbe mucho más rápido de lo que se desadsorbe, siendo k_1 del orden de minutos⁻¹ y k_2 del orden de días⁻¹. Este hecho conlleva que las concentraciones de un determinado isótopo de Ra en el agua sean menores a las que corresponderían, dándose el desequilibrio entre la concentración del padre y el hijo (Luo et al., 2000).

La existencia de estos desequilibrios permite obtener dos parámetros interesantes que se pueden tener en cuenta en el transporte reactivo del ^{226}Ra : la aportación de ^{226}Ra por disolución de los granos del sedimento ($P_{d,226Ra^{2+}}$) y la tasa de precipitación de ^{226}Ra ($k_{p,226Ra}$). Esto se consigue a partir de la medición de las actividades de un isótopo de Ra y su isótopo padre y usar estos datos en el siguiente procedimiento.

En general se puede establecer, para el ^{226}Ra el balance de masa siguiente (Luo et al., 2000), que es una forma alternativa de escribir la ecuación 10 pero considerando precipitación y disolución:

$$\nabla \cdot (\phi S_w \rho_w \vec{v} Ra^{2+}) + \nabla \cdot (\phi S_w \rho_w D_{dif} \bar{I} + \overline{D_{disp}}) \cdot \nabla Ra^{2+} + P_{d,226Ra^{2+}} + P_{recoil226Ra} + Rf_{228Th} {}^{230}Th^{4+} = Rf_{226Ra} {}^{226}Ra^{2+} + k_{p,226Ra} Ra^{2+} \quad (28)$$

Los términos a la izquierda de la igualdad se corresponden con las aportaciones de Ra al líquido; $P_{d,226Ra}$ es la aportación por disolución de cristales [$ML^{-3}T^{-1}$], P_{recoil} las aportaciones vía Alpha recoil [$ML^{-3}T^{-1}$], el último término son las aportaciones por desintegración del isótopo padre [$ML^{-3}T^{-1}$]. Los términos a la derecha son respectivamente las pérdidas por degradación [$ML^{-3}T^{-1}$], y las pérdidas por precipitación [$ML^{-3}T^{-1}$], éstas últimas caracterizadas por la tasa de precipitación $k_{p,226Ra} [T^{-1}]$.

Para un isótopo de Ra de corta vida como el ^{228}Ra generalmente se puede despreciar el término advectivo y dispersivo debido a la afinidad de Ra a adsorberse y desadsorberse, $P_{recoil}=0$ ya que se produce por

desintegración beta, $k_{p,228Ra}=0$ y $P_{d,228Ra}=0$ porque se pueden despreciar las aportaciones por disolución y pérdidas por precipitación.

Aplicando esta simplificación de la ecuación 28 al ^{228}Th resulta:

$$\frac{^{228}Ra^{2+}}{^{228}Th^{4+}} = \frac{Rf_{228Th}}{Rf_{228Ra}} \quad (29)$$

De esta igualdad se despeja el Rf_{228Ra} , el cual es prácticamente igual para el resto de los isótopos de corta vida de Ra (Luo et al., 2000). Usando el mismo procedimiento para otros isótopos de corta vida se pueden obtener los Rf para diversos isótopos de U y Th, como el ^{232}Th .

Ahora si consideramos el balance de masa para el ^{232}Th , isótopo no se ve afectado por procesos de transporte y cuyo Rf se ha podido obtener según el método anterior:

$$P_{d,Th232} = \omega_{rock}^{232}Th = k_p C \quad (30)$$

Se pueden obtener la tasa de disolución del mineral (ω) [T^{-1}], $k_{p,226Ra}$ y $P_{d,Ra226}$ a partir de igualar la ecuación 30 con la 28 resuelta para ^{230}Th , ya que los Rf de los isótopos implicados en estas ecuaciones se pueden determinar según el procedimiento anterior.

$$\omega = \frac{\lambda_{Th230}(P_{recoil,Th230} + Rf_{234U}^{234}U^{4+} - Rf_{230Th}^{230}Th^{4+})}{^{232}Th \left(\frac{^{230}Th^{4+}}{^{232}Th^{4+}} - \frac{^{230}Th^{4+}}{^{232}Th^{4+}} \right)} \quad (31)$$

$$k_{p,226Ra} = \frac{\lambda_{Ra226}(P_{d,Ra226} + P_{recoil,Ra226}^{234}U^{4+} + Rf_{230Th}^{230}Th^{4+} - Rf_{226Ra}^{226}Ra^{2+})}{^{226}Ra^{2+}} \quad (32)$$

$$P_{d,Ra226} = \omega_{rock}^{226}Ra \quad (33)$$

Conocidas ω y $k_{p,226Ra}$ se podría incluir el balance de precipitación y disolución en la ecuación de transporte reactivo (Ecuación 10) en el caso del ^{226}Ra para hacerla aún más completa.

3. Aplicación a un acuífero real: el acuífero costero de Argentona

En este capítulo se describe la construcción y características de un sitio experimental a pequeña escala en la Riera de Argentona (Maresme, Catalunya) para estudiar los procesos que tienen lugar en acuíferos costeros sometidos a IAS, en particular en la zona de mezcla en los que además se produce la DAS. En este sitio, se llevaron a cabo perforaciones de las que se extrajeron muestras para el estudio.

Se explican también los experimentos que se han llevado a cabo a partir de las muestras obtenidas, los cuales tienen por finalidad ayudar a entender el comportamiento del radio en un acuífero costero, en el que se produce la mezcla de aguas con diferentes propiedades fisicoquímicas, que afectan a la desadsorción del Ra contenido en la superficie del sedimento que forma la matriz del acuífero. En especial se describe la elaboración de un ensayo de columna llevado a cabo para ver el comportamiento del Ra ante aumentos de la salinidad y se exponen los resultados de éste.

3.1 Sitio experimental

3.1.1 Ubicación

El sitio experimental estudiado se halla en la parte terminal del acuífero costero de la riera de Argentona, a pocos metros del mar. Este enclave se ubica en el término municipal de Mataró, comarca del Maresme, Catalunya.

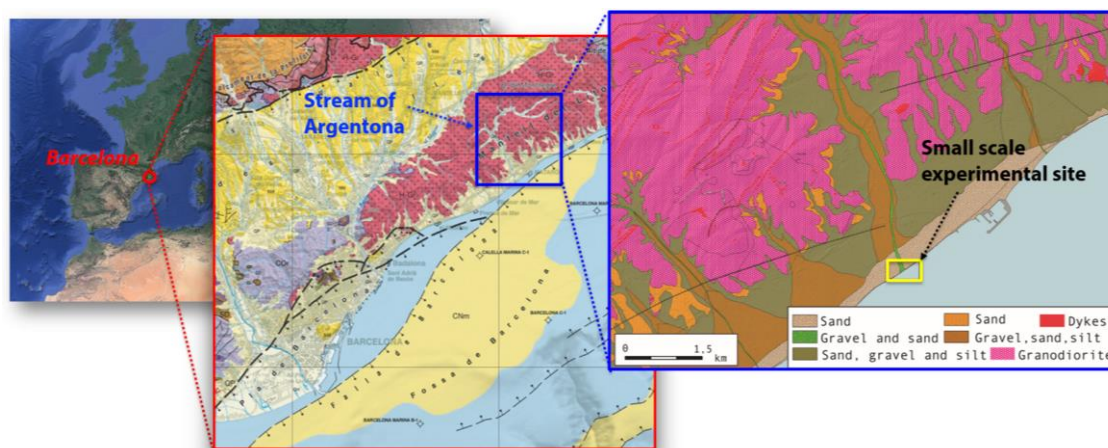


Figura 5: Ubicación del sitio experimental estudiado y contexto geológico. Fuente: Informe interno.

Este punto forma parte de un acuífero cuaternario compuesto por arenas, gravas y limos que a su vez se integra en el marco hidrogeológico de la riera de Argentona. Tanto como para lograr una correcta caracterización de las muestras con las que se ha experimentado, como para entender y elegir con criterio los parámetros que posteriormente definirán el funcionamiento de un modelo que explique el comportamiento del Ra en este acuífero costero, es preciso llevar a cabo un análisis pormenorizado de este entorno.

3.1.2 Geología e hidrogeología

La riera de Argentona es un curso fluvial efímero enclavado entre las poblaciones de Mataró y Argentona ocupando una superficie de 79km² y destaca por ser la cuenca fluvial de mayor envergadura de toda la comarca del Maresme (Galofré, 1969).

La cuenca se halla entre dos relieves característicos del litoral central catalán. Por un lado, la riera nace en la Serralada Litoral Catalana que en este tramo se encuentra conformada fundamentalmente por granitoides (dioritas, sienitas y gabros) paleozoicos con fuerte alteración superficial. Por el otro, la riera desemboca al mar en la denominada Plana Costanera Catalana, una llanura estrecha y orientada paralelamente al mar que se compone de materiales detríticos de corte fluvial y coluvial (Figura 5).

El curso de la riera se halla enclavado en el hueco que resulta de una falla en los granitos del zócalo, los cuales presentan un grado de alteración muy notable; debido a las altas temperaturas y humedad de la zona los minerales constituyentes de la granodiorita, en especial las plagioclasas y la biotita se hallan alteradas a caolín e illita. Esta alteración se propaga hasta 10m en profundidad, descompone la roca y da lugar a la formación y acumulación de *sauló*: un suelo caracterizado por la acumulación de pequeños cristales de cuarzo y feldespatos envueltos por las arcillas resultantes de la alteración de los otros silicatos constituyentes del granito. Esta alteración tiene su repercusión en la geoquímica del suelo: la hidrólisis de los feldespatos libera abundante Ca²⁺ mientras que la alteración de la biotita contribuye con K⁺ libre, los cuales se adsorben y se desadsorben alternativamente de los granos del suelo (Bech, 1972).

Estos materiales alterados han sido transportados aguas abajo y son los que conforman, junto con arenas de origen marítimo, el acuífero objeto de estudio. El transporte de dichos sedimentos se produjo mediante la alternancia de episodios esporádicos de flujo laminar, con la pertinente deposición de arcillas y limos, y frecuentes episodios violentos y turbulentos, las denominadas “rierades” que conllevaron la acumulación de cuerpos lenticulares de arenas y gravas. La predominancia de estos sedimentos detríticos muy permeables causa que el cauce no presente flujo superficial salvo cuando se producen lluvias de elevada intensidad (Font-Cisteró and Gutiérrez-Camarrós, 2014). Cuando esto sucede, el sedimento permeable drena el agua y se da deposición acumulativa de gravas y arenas en los laterales del lecho que acaban por formar una elevación con respecto a la plana de inundación (Colombo and Rivero, 2017).

Posteriormente a la deposición de los materiales, de edad cuaternaria, no se produjo ningún fenómeno diagenético ni tectónico de ahí que los materiales apenas estén compactados y consolidados. De todo ello resulta un acuífero cuya estructura es heterogénea y cuyas propiedades hidrogeológicas por lo tanto dependen del lugar y momento en el que éstas se midan (Tabla 4).

	Propiedad	Magnitud
Galofré (1969) Acuífero en general	Porosidad	0.16-0.20
	Coef.Almacenamiento	0.42
	Transmisividad	115m ² /día
ACA (2007) Acuífero en general	Porosidad	
	Coef.Almacenamiento	0.10-0.15
	Permeabilidad	10-100m/día
Experimental (Fuentes internas) Zona de muestreo	Porosidad	0.4-0.55
	Coef.Almacenamiento	-
	Transmisividad	variable

Tabla 4: Algunos valores de parámetros hidrogeológicos tomados por distintos autores en diversos puntos del acuífero.

De los valores de la Tabla 4, los que resultan útiles para la modelación de los experimentos son los del tercer grupo, pues son los que se corresponden con el tramo estudiado y obtenidos a partir de la muestra estudiada.

3.1.3 El acuífero costero de Argenton y estudios previos sobre Ra en éste

Bajo las arenas de la desembocadura de la Riera, se desarrolla el acuífero costero, punto de descarga de la DAS al mar. En él se halla la zona de mezcla y la interfaz entre agua dulce y salada.

Como en cualquier otro acuífero mediterráneo, en el acuífero de la Riera de Argenton, el movimiento de la interfaz entre agua salada y agua dulce no se debe al movimiento mareal puesto que las mareas en el Mediterráneo solo oscilan alrededor de 20cm al día. En cambio, los factores que gobiernan la movilidad de dicha zona de mezcla son puramente hidrogeológicos, es decir cambios en los inputs y outputs de agua al acuífero, así como variaciones en las propiedades hidrogeológicas (Cerdà-Domènech et al., 2017). Por otro lado, las descargas al mar son bajas y relativamente constantes y los picos de descarga submarina se dan después de precipitaciones intensas. Se trata por lo tanto de un medio muy dinámico en el que las condiciones químicas e hidrogeológicas varían constantemente.

Respecto al comportamiento del Ra en este estuario subterráneo, en el mismo artículo se concluye que está fuertemente ligado a los cambios en la salinidad que resultan del efecto de las aportaciones de agua dulce durante períodos de precipitación intensa. Se demuestra mediante un seguimiento continuo de dos años de la concentración de Ra en el acuífero, que tras un episodio de lluvias intensas se produce una subida brusca de la lámina de agua, debido a la elevada porosidad, a la vez que una disminución de hasta 600dpm/100L en las concentraciones de los isótopos de Ra. Tras los episodios de lluvias torrenciales sigue una recuperación paulatina del nivel de la lámina de agua y un repunte en la concentración de los isótopos de Ra. Estas alteraciones en las concentraciones de Ra se deben fundamentalmente a que para salinidades bajas el Ra se adsorbe mientras que se desadsorbe para salinidades altas, tal y como se ha expuesto anteriormente (Gonnea, et al. 2008).

De las observaciones de estos autores se deduce, en primer lugar, que para poder realizar estimativas correctas de la DAS que aporta este acuífero es necesario comprender cómo interacciona el Ra con el resto de los elementos presentes en el agua. Concretamente, se debe conocer cómo se comporta el Ra ante un aumento de la salinidad. Esto justifica la realización de los ensayos de columna y un modelo matemático que los reproduzca (Capítulo 4) para obtener parámetros y una información preliminar sobre el comportamiento de Ra en un entorno controlado.

En segundo lugar, debido al gran dinamismo de este acuífero, los métodos tradicionales para estimar la DAS, basados en un balance de masa con mezcla perfecta, no resultarían adecuados. Esto justifica el uso de un modelo geoquímico con advección y dispersión en 2D (Capítulo 5) para simular el comportamiento del Ra en el acuífero ante cambios en la posición de la intrusión salina.

3.2 Muestra de estudio

3.2.1 Pozos excavados. Pozo N1-25, origen de la muestra. Columna estratigráfica y salinidad

A lo largo de 2015 se excavaron 16 pozos agrupados en varias familias en el acuífero costero de la riera de Argentona (Figura 6), y en 4 de ellos la perforación se realizó con testigo continuo. El material recuperado se guardó en cajas y de éste, se seleccionó una muestra denominada N1-9 extraída a 18m de profundidad del pozo N1-25.

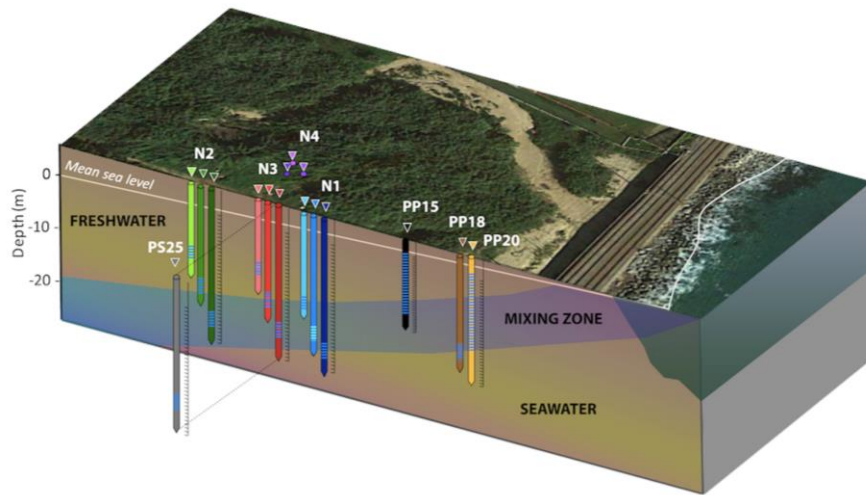


Figura 6: Perfil en 3D del sitio experimental estudiado y ubicación de las distintas familias de pozos. El pozo más profundo de la familia N1 (N1-25) es del que proceden las muestras estudiadas y usadas en los experimentos. Fuente: Informe interno

A partir del testigo extraído del pozo N1-25 se restituyó una columna estratigráfica (Figura 7). Asimismo, se midió la conductividad eléctrica de la formación (C_0) de un pozo adyacente, utilizando una sonda de inducción electromagnética. Esta herramienta mide la resistividad total del entorno físico (R_0) o la conductividad eléctrica de la formación ($C_0 = 1/R_0$) y se traduce en conductividad eléctrica del agua (C_w) mediante la ecuación $1/R_0 = C_w/F + C_s$ (Waxman & Smits, 1968), siendo F el factor de formación y C_s la conductancia de la superficie. Estos dos últimos términos dependen de la litología y suponiendo que ésta no varía, entonces los cambios en C_0 serán debidos a variaciones en C_w . De esta manera se pueden obtener perfiles de salinidad en profundidad y localizar la extensión de la zona de mezcla.

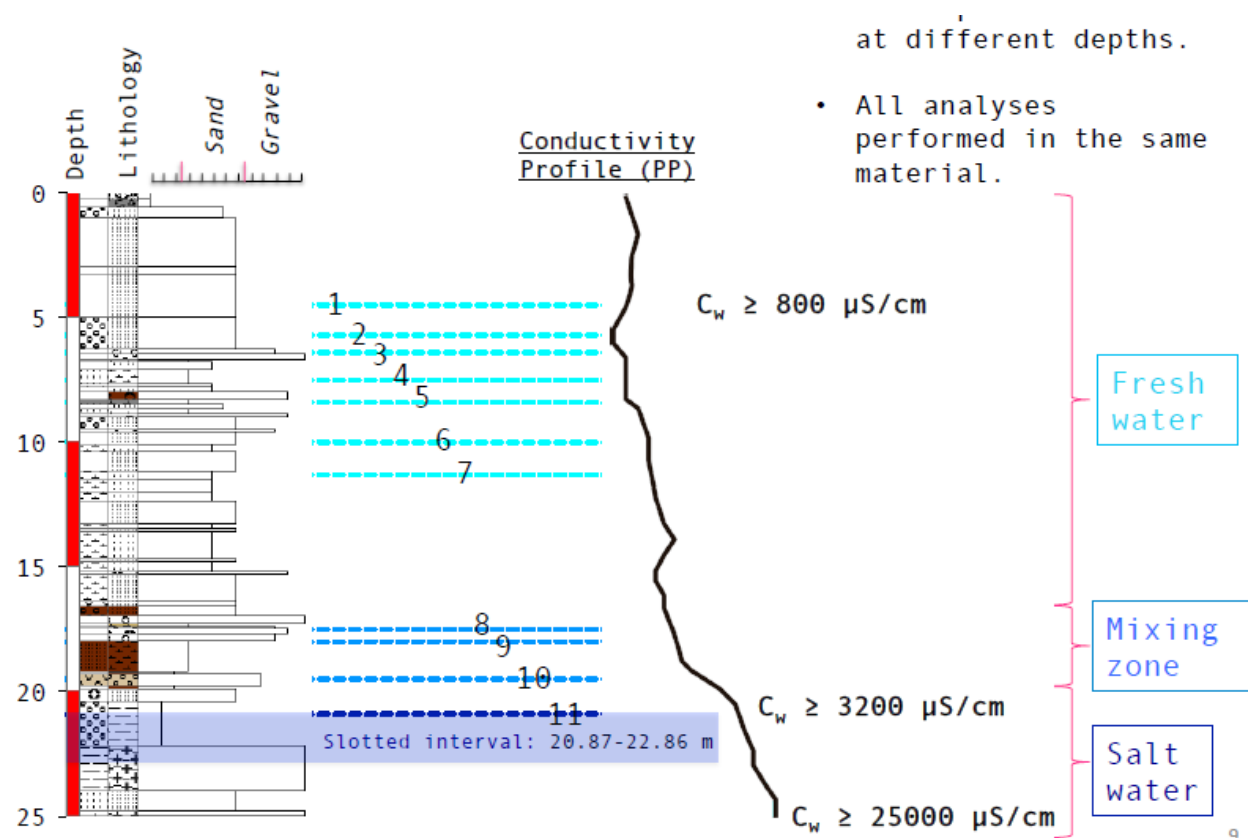


Figura 7: Columna estratigráfica de restitución del pozo N1 y perfil de conductividad correspondiente

En esta columna estratigráfica se refleja la descripción litológica del acuífero descrita en la literatura y resumida anteriormente; el acuífero en este sector consta de una alternancia de sedimentos de grano grueso con predominio de las arenas y pocas finas pasadas de arcillas. Nótese que el zócalo, a partir de los 22m de profundidad está constituido por granitos alterados.

Por otro lado, el perfil de conductividades obtenido muestra que en los primeros 10-15 metros los poros están saturados de agua dulce y a partir de esta profundidad se da una progresiva salinización, siendo el agua salada a partir de los 22m de profundidad. No obstante, la conductividad se calcula asumiendo que las propiedades (F , C_s) del sedimento se mantienen constantes, lo que no es cierto tal y como se aprecia en la columna estratigráfica. Por ello, esta interpretación es una aproximación al perfil de salinidad real, y debe considerarse con cautela.

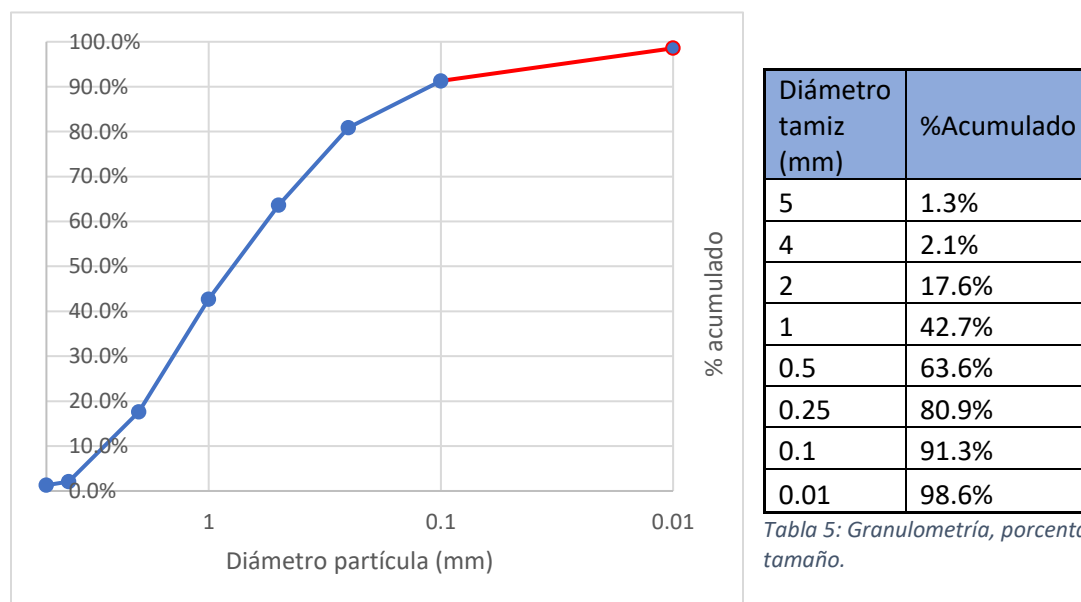
Cada número en la columna se corresponde con un litotipo y de cada uno de ellos se extrajo una muestra. Éstas se utilizaron para llevar a cabo numerosos ensayos Batch y de Columna y entre ellas la que se estudia en este trabajo es la número 9 (N1-9), situada aproximadamente en la zona de mezcla de aguas en el momento en que se midió la conductividad, a 18m de profundidad.

3.2.2 Caracterización de la muestra

Desde la extracción de la muestra en el sondeo hasta el 23/09/15 se mantienen las muestras guardadas en cajas de sondeos a buen recaudo de la humedad y luz solar. Ese día, se tomó la muestra N1-9 de aproximadamente 2kg de peso y se secó durante 24h a 36º con tal de eliminar la humedad restante. Una vez la muestra quedó seca, se tomaron diversas submuestras para llevar a cabo diferentes análisis para caracterizar su composición mineralógica, superficie específica y capacidad de intercambio catiónico.

Granulometría

Se tomó una porción de 200.18g de muestra seca, se desapelmazó y se procedió a tamizarla utilizando, 7 diámetros de malla cada vez más pequeños, que van desde 5000 a 100 μm . Con los datos obtenidos se obtuvo la siguiente distribución granulométrica (Figura 8):



Diámetro tamiz (mm)	%Acumulado
5	1.3%
4	2.1%
2	17.6%
1	42.7%
0.5	63.6%
0.25	80.9%
0.1	91.3%
0.01	98.6%

Tabla 5: Granulometría, porcentajes acumulados por tamaño.

Figura 8: Curva granulométrica de la muestra N1-9

Se observa que la fracción granulométrica más importante corresponde a arenas gravosas y grava fina, lo cual se refleja en los valores característicos de la curva. Se tiene una $D_{10}=0.125\text{mm}$, es decir solo un 10% de la muestra pasaría por un tamiz de 0.125mm de abertura, una $D_{90}=2.82\text{mm}$, es decir que un 10% de la muestra queda retenido en un tamiz de 2.82mm de abertura, y una $D_{50}=0.8\text{mm}$; la mitad de la muestra queda retenida en un tamiz de 0.8mm de abertura.

En cuanto a la proporción de cada fracción granulométrica y la clasificación de la muestra en función de esta, se obtuvo lo siguiente:

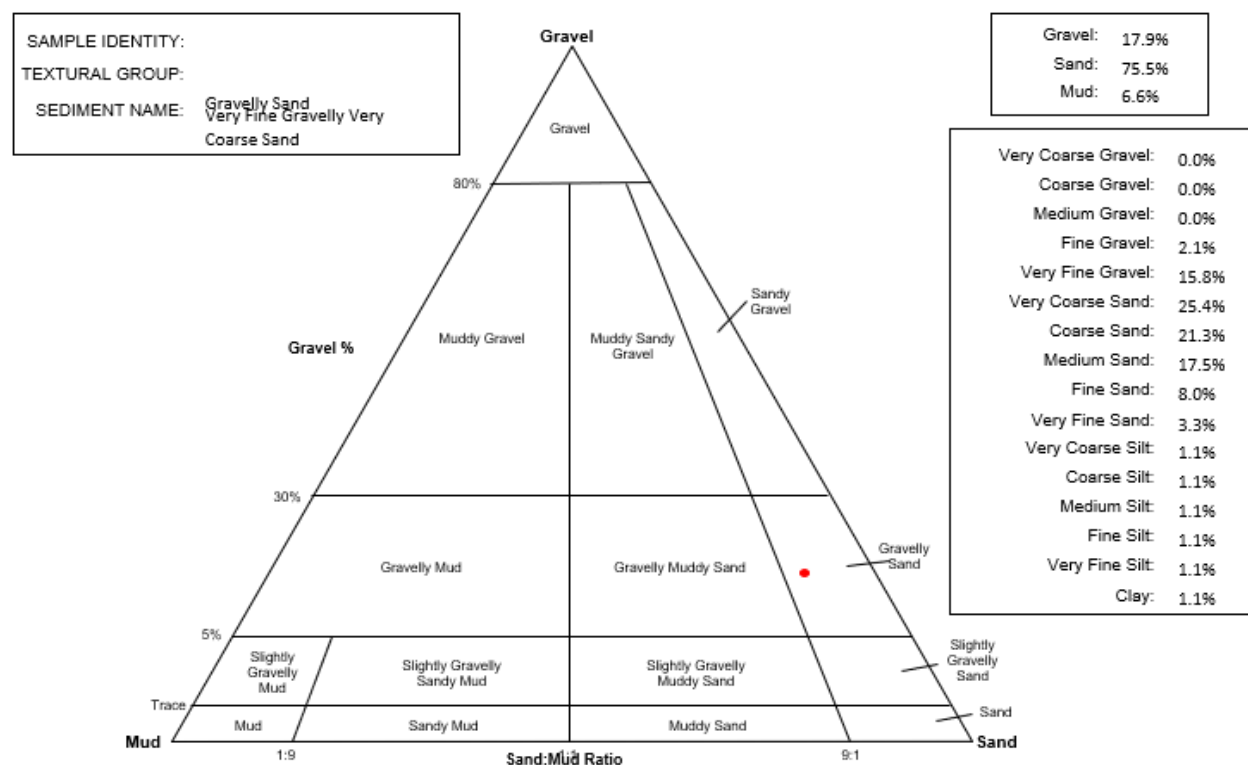


Figura 9: Clasificación de la muestra en función de los porcentajes de tamaño de grano.

Este resultado, obtenido a partir de los datos de granulometría mediante el software Grandistat (Blott and Pye, 2001), refuerza lo que apuntaba el análisis a simple vista de la curva granulométrica y concuerda con la descripción litológica hecha para el tramo de sondeo del que proviene la muestra.

Mineralogía:

La composición mineralógica de la muestra se determinó mediante una difracción de rayos X (DRX), llevada a cabo en el IDAEA-CSIC con un difractómetro Bruker D8 Advance a partir de una submuestra de 10g. Los resultados (Figura 10) son consistentes con un sedimento detrítico procedente de la erosión y alteración de granitoides. Destaca el hecho de que hasta un 16% es Illita, una arcilla que surge por degradación de Feldespatos y micas de los granitoides.

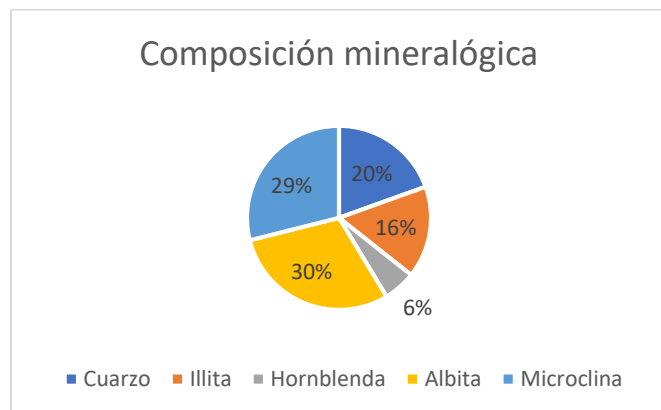


Figura 10: Composición mineralógica de la muestra N1-9

Un aspecto importante que resaltar de este análisis mineralógico es que no se han detectado óxidos de Mn en la muestra y por ello la salinidad jugará un papel muy importante en la adsorción y desadsorción de Ra en ésta.

Superficie específica S_{esp}

Es un parámetro que conviene definir puesto que guarda una estrecha relación con la capacidad de adsorción e intercambio catiónico. Para hallarlo se utilizó el método basado en la teoría de Brunnauer-Emmer-Teller (1938), el cual se basa en inyectar N_2 a presión en una muestra y medir la masa de este gas que se ha adsorbido a los granos de la muestra. Esta medida permite hallar la superficie específica del grano. Se utilizaron dos muestras, una molida y otra natural y se obtuvo una S_{esp} de 3 y 2 m^2/g respectivamente. Estos valores son propios de una arena fina a media, y son por lo tanto congruentes con los resultados en el análisis granulométrico.

Iones adsorbidos y CEC

Se tomaron 10g de la muestra para obtener una medida tanto de los cationes adsorbidos como para conseguir un valor de la CEC. Se utilizó el método Cu-Trien (Meier, 1999).

Los resultados obtenidos son los siguientes (Tabla 6):

Catión	Concentración (meq/100g)
Na^+	0.915
K^+	0.138
Ca^{2+}	2.162
Mg^{2+}	1.304
Ra^{2+}	$2.48 \cdot 10^{-16}$
CEC (suma)	4.519

Tabla 6: Cationes intercambiables en la muestra y CEC

Además, se obtuvo un valor total de CEC con este mismo método:

$$CEC_{total} = 2.27 \text{ meq/100g (Cu-Trien)}$$

Esta composición guarda estrecha relación con el origen del suelo. Destaca la concentración de Ca^{2+} por encima de otros cationes, abundancia que se debe mayormente a la hidrólisis de las plagioclasas. Asimismo, el contenido en K^+ es destacable y puede explicarse por el K^+ liberado en la hidrólisis de biotita y por la tendencia a la adsorción que posee este K^+ entre capas de illita (16% muestra). Por último, se puede remarcar la concentración relativamente elevada de Na^+ y que se explica por el avance ocasional de la IAS en el punto de extracción de la muestra.

Estas concentraciones de cationes adsorbidos se utilizarán en la modelización de la reproducción del comportamiento de Ra en un experimento de columna, y constituyen una información básica para calcular la condición inicial del modelo tal y como se discutirá en el apartado 4.2.3. En cuanto a la CEC, al disponer de dos valores se tomó la que resulta de la suma de las concentraciones para asegurar la conservación de la masa de cationes en la simulación (apartado 4.2.2.2).

3.3 Estudio experimental de la desadsorción de ^{224}Ra en función de la salinidad

3.3.0 Antecedentes

El ensayo de columna que se describe en este apartado formó parte de un conjunto de cuatro experimentos de columna.

C-1: Se inyectaron volúmenes de agua a salinidad constante (30g/L)

C-2: Se inyectaron volúmenes de agua a salinidad constante (70g/L)

C-3: Primero se inyectaron 10 volúmenes de agua a 30g/L y luego otros 10 a 80g/L

Mediante estos tres primeros experimentos se quiso obtener la cantidad de volúmenes de agua para la cual la desadsorción de Ra se paraba. Se obtuvieron concentraciones de Ra constantes y por ello se llevaron a cabo posteriormente ensayos batch dónde se modificó la relación sedimento/agua.

C-4: Inyección de volúmenes de agua a distinta salinidad para estudiar el comportamiento de Ra al aumentar la salinidad. En este experimento se centra el siguiente apartado y el modelo de transporte reactivo del capítulo 4.

3.3.1 Experimento de Columna (C-4)

Este experimento reproduce en un ambiente controlado los procesos que tienen lugar cuando una masa de agua de salinidad creciente entra en el acuífero. Su objetivo es ayudar a entender cómo se produce el intercambio de ^{224}Ra cuando circula por el sedimento un agua con una salinidad cada vez mayor, y composición química determinada.

Preparación:

Se construyó una columna cilíndrica de metacrilato de 9.5 cm de diámetro y 20 cm de longitud.



Figura 11: Columna similar a la del experimento llevado a cabo. Fotografía: Laura Martínez Pérez (CSIC)

Posteriormente, se rellenó la base de la columna con 250g de microesferas de sílice que tienen la función de evitar que haya obturaciones a la salida por acumulación de finos. Además, el SiO_2 es químicamente inerte y ello evita que se den en este tramo, de 1cm de grosor, reacciones químicas.

Acto seguido se depositaron los primeros 200g de la muestra de sedimento, arena de $63\ \mu\text{m}$ - $2000\ \mu\text{m}$, sobre el lecho de esferas de sílice. Después de esto se procedió a verter 500mL de agua con una salinidad de 25.77g/L, la cual se midió con una sonda YSI 556 MPS.

Se añadió sedimento en diversas tongadas de 200g que fueron compactadas la una antes de la posterior, con el objetivo de obtener una masa lo más homogénea posible. Tras depositar 1.5kg se colmataron los 500mL de agua y la parte de la columna rellena de sedimento alcanzó un espesor de 15cm.

Por encima de la muestra, se dispuso otra camada, de 1cm de grosor, de microesferas de sílice con la intención de distribuir el flujo de entrada de manera uniforme por toda la superficie superior de la columna.

Tras la saturación quedó un sobrenatante de 1cm de agua. La columna, tras la preparación tuvo este aspecto (Figuras 11,12)

Parámetros del experimento

Identificación muestra: Muestra N1-9

Masa de muestra: 1.5kg

Densidad de la muestra: 2.67kg/dm³

Porosidad muestra*: 47%

Longitud de columna rellena: 18cm

Longitud muestra ocupada por sedimento: 15cm

Diámetro de columna: 9.5cm

Volumen de agua introducido en cada ciclo: 0.5L

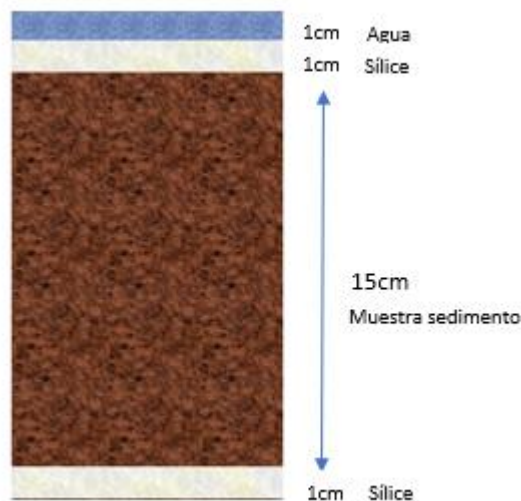


Figura 12: Esquema de montaje y distribución de fases en la columna del experimento. *Porosidad calculada a partir de $\phi = \frac{V_{\text{agua}}}{V_{\text{total}}}$ suponiendo saturación completa ($S_w=1$)

Procedimiento:

Una vez preparada la columna se esperaron 21 días para garantizar el equilibrio secular (Corbett, et al. 1998). Una vez transcurrido ese tiempo, se inició el experimento. El procedimiento fue el siguiente:

1. Se abrió una válvula y se dejaron percolar 500mL de agua mQ a través del sedimento, suministrados a la columna mediante una bomba peristáltica con un caudal conservativo.
2. Se recogió el efluente en un Erlenmeyer y se guardó en botellas que se enviaron a la UAB para medir el Ra contenido. El procedimiento se explica en el epígrafe siguiente.
3. Una vez percolados los primeros 500mL se incrementó la salinidad del agua de entrada en 5g/L. Se dejó percolar otro volumen de 500mL y se recogió el efluente con Ra²⁺.
4. Se repite el paso 2, incrementando la salinidad en 5g/L cada vez que percolan 500mL de agua. Esto es, cada 4h aproximadamente (Tabla 7)

Tiempo (h)	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
Salinidad (g NaCl/l)	0	5	10	15	20	25	35	40	45	50	55

Tabla 7: Incremento de la salinidad de entrada a lo largo del tiempo

5. Cuando hubo percolado un último volumen de 500mL con salinidad 50g/L finalizó el experimento.

Medición del ²²⁴Ra:

Se extrajo el Ra²⁺ contenido en las botellas con agua de los efluentes mediante fibras de MnO₂. Éstas tienen la función de concentrar el Ra, puesto que este elemento se adsorbe con facilidad a óxidos de Mn. Se calcinaron las fibras para eliminar la humedad y se introdujeron en una célula que va acoplada a un dispositivo llamado RaDeCC.

El RaDeCC es un dispositivo que consta de un cilindro de zinc que incorpora un contador de centelleos y está conectado a la muestra a estudiar. Ésta, a su vez, está conectada a una bomba que inyecta He, el cuál arrastra hacia el cilindro el ^{220}Rn que surge de la desintegración del ^{224}Ra de la muestra. El RaDeCC cuenta las desintegraciones de Rn y a partir de este dato se pueden estimar las actividades de Ra.

Para el caso del ^{224}Ra , debido a su corto tiempo de vida media, los análisis en el RaDeCC idealmente se deben llevar a cabo en los tres días posteriores a la obtención de la muestra (Rodellas, 2014). Sin embargo, en el caso del experimento que nos ocupa transcurrieron meses, pero al mantenerse la muestra en seco no hubo intercambio catiónico significativo por lo que se pueden considerar las medidas del RaDeCC como representativas. Además, la configuración del dispositivo debió ajustarse para que sólo contase los centelleos producidos por desintegración del ^{220}Rn , ya que tiene un tiempo de vida media diferente al ^{219}Rn que procede del ^{223}Ra .

- *Resultados experimentales:*

Tras obtener las medidas de ^{224}Ra para cada salinidad se consiguieron los siguientes resultados:

^{224}Ra (eq/L)	salinidad (gNaCl/L)	tiempo (h)
2.8948E-19	0	4
3.40097E-19	5	8
5.23498E-19	10	12
9.16146E-19	15	16
1.31503E-18	20	20
1.75996E-18	25	24
1.83906E-18	30	28
2.51541E-18	35	32
3.90418E-18	40	36
4.80363E-18	45	40

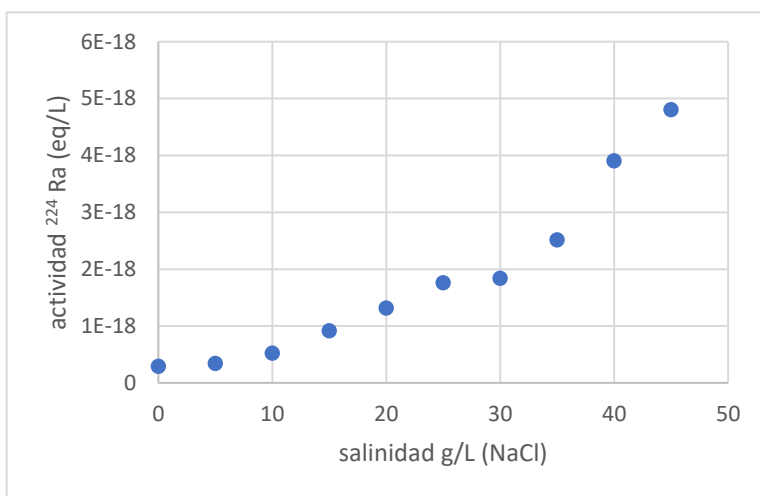


Tabla 8: Concentración de ^{224}Ra para cada incremento de salinidad y tiempo Figura 13: Gráfico $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs salinidad experimental

Se aprecia un comportamiento coherente con la explicación teórica dada en el apartado 2.3.1.3 una proporcionalidad entre salinidad del fluido entrante y la desadsorción del Ra del sedimento.

Por otro lado, destaca el hecho que para salinidades elevadas aún se desadsorbe ^{224}Ra , lo que puede deberse a que la concentración del resto de cationes adsorbidos en la muestra es enorme en comparación a la de Ra (Tabla 6). Esta desproporción conlleva que se produzca mayor intercambio del Na^+ entrante con otros cationes adsorbidos a la muestra, especialmente con cationes monovalentes (Vinson et al., 2013), por lo que harían falta salinidades muy elevadas para desadsorber completamente el Ra.

4. Modelo de transporte reactivo para el experimento de columna

En este capítulo se explica cómo se ha simulado el experimento descrito en el capítulo anterior mediante un modelo de elementos finitos. Primeramente, se explica la formulación matemática que sustenta el modelo. En segundo lugar, se describe la geometría, parámetros y condiciones de contorno e iniciales que caracterizan el modelo. Acto seguido se describe brevemente la metodología usada para pasar de los datos anteriores a la obtención de resultados. Finalmente se exponen y se comentan los resultados obtenidos en las simulaciones.

4.1 Formulación matemática

El modelo que se ha utilizado para simular el experimento de columna se basa en la resolución de un sistema de ecuaciones de transporte reactivo (34), una por cada catión que participa en las reacciones de intercambio catiónico. Este sistema también incluye el Cl^- , si bien la ecuación de transporte reactivo de éste no incluye la variación en la parte adsorbida, ya que el Cl^- no se intercambia ni se adsorbe:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(Ra^{2+})\phi}{dt} + \frac{d(Ra - X_2)(1 - \phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Ra^{2+}) + \nabla \cdot (\phi \overline{D}_{disp} \nabla Ra^{2+}) \\ \frac{d(Ca^{2+})\phi}{dt} + \frac{d(Ca - X_2)(1 - \phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Ca^{2+}) + \nabla \cdot (\phi \overline{D}_{disp} \nabla Ca^{2+}) \\ \frac{d(Mg^{2+})\phi}{dt} + \frac{d(Mg - X_2)(1 - \phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Mg^{2+}) + \nabla \cdot (\phi \overline{D}_{disp} \nabla Mg^{2+}) \\ \frac{d(K^+)\phi}{dt} + \frac{d(K - X)(1 - \phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla K^+) + \nabla \cdot (\phi \overline{D}_{disp} \nabla K^+) \\ \frac{d(Na^+)\phi}{dt} + \frac{d(Na - X)(1 - \phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Na^+) + \nabla \cdot (\phi \overline{D}_{disp} \nabla Na^+) \\ \frac{d(\text{Cl}^-)(\phi)}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla \text{Cl}^-) + \nabla \cdot (\phi \overline{D}_{disp} \nabla \text{Cl}^-) \end{array} \right. \quad (34)$$

Para resolver este sistema de ecuaciones, es necesario conocer la concentración adsorbida de cada catión y para ello es necesario resolver previamente un sistema de ecuaciones (35) que incluye las leyes de acción de masa para las ecuaciones de intercambio catiónico y la ecuación de la CEC:

$$\left\{ \begin{array}{l} Keq_{Na^+/Ra^{2+}} = \frac{[Ra^{2+}][Na - X]^2}{[Ra - X_2][Na^+]^2} \\ Keq_{Na^+/Ca^{2+}} = \frac{[Ca^{2+}][Na - X]^2}{[Ca - X_2][Na^+]^2} \\ Keq_{Na^+/Mg^{2+}} = \frac{[Mg^{2+}][Na - X]^2}{[Mg - X_2][Na^+]^2} \\ Keq_{Na^+/K^+} = \frac{[K^+][Na - X]}{[K - X][Na^+]} \\ CEC = [Na - X] + [Ra - X_2] + [Ca - X_2] + [Mg - X_2] + [K - X] \end{array} \right. \quad (35)$$

Si se resuelve el sistema 35 para las concentraciones de cationes adsorbidos y se sustituyen éstos en el sistema 34, las ecuaciones de éste quedan en función de las concentraciones de cationes disueltos y de una serie de parámetros ($q, \rho_s, \phi, \alpha_L$). El valor de éstos últimos bien se conoce o bien se ajusta, tal y como se discute en el apartado 4.2.2. Este sistema de ecuaciones puede ser resuelto mediante un método de elementos finitos, si se conocen las concentraciones de cationes en el agua en el instante inicial (**condición inicial**), y la composición del agua que entra por los contornos en cada instante de tiempo (**condición de contorno**).

Para resolver las ecuaciones se utilizó el código Retraso (Saaltink et al., 2004) mediante el procedimiento que se detalla en el apartado 4.3.

4.2 Geometría, Parámetros y Condiciones

4.2.1 Geometría

Para modelar el experimento de columna, puesto que el flujo es vertical y descendente, se ha elegido un modelo unidimensional. Esta única dimensión espacial se orienta paralelamente a la dirección del flujo. En cuanto al dominio considerado, éste consta de 122 nudos y 121 elementos lineales que abarcan 18cm, correspondientes a la longitud de la columna del experimento (Figura 12). Además, se ha dividido el dominio en cuatro zonas que reflejan los cuatro tramos en los que se divide la columna real. Cada una de estas zonas posee unos parámetros físicos y de intercambio catiónico característicos (Tabla 9).

Zona	Nodos	Longitud (cm)	Material real	ϕ	CEC (eq/L)
1	1-7	1	Agua sobrenatante	1	0
2	8-14	1	Esferas sílice	0.395*	0.135**
3	15-114	15	Sedimento	0.471	0
4	115-122	1	Esferas sílice	0.395*	0

Tabla 9: Zonas del modelo y propiedades. *Calculado suponiendo empaquetamiento ortorrómbico ** La elección de CEC=0.135 se comenta en el apartado 4.2.2

4.2.2 Parámetros

4.2.2.1 Constantes de Equilibrio (Keq)

Las constantes de equilibrio entre el sodio y el resto de los cationes participantes en el modelo (Tabla 10) son parámetros cuyos valores se pueden encontrar en la bibliografía (Appelo and Postma, 2005) a excepción de la constante de mayor interés en este caso, la $Keq_{Na^+/Ra^{2+}}$.

El valor de $Keq_{x/Ra^{2+}}$ varía en cada caso en función de las características del sedimento y la temperatura en menor medida, hecho que se demostró en experimentos de adsorción-desadsorción con ácidos orgánicos (Schubert et al., 1950). Se ha optado por utilizar como referencia la $Keq_{Na^+/Ba^{2+}}$, puesto que el Ba es el elemento químico más parecido al Ra para el cual se tiene una Keq de intercambio catiónico conocida. Se ha optado por tratar esta variable como un parámetro ajustable. El mejor ajuste obtenido ha sido para $Keq_{Na^+/Ra^{2+}}=0.10$, valor posible teniendo en cuenta la tendencia descendente que existe en las Keq entre Na^+ y alcalinotérreos (Appelo and Postma, 2005).

	$\log K_{eq}$	K_{eq}
Na^+/K^+	-0.7	0.2
$\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$	-0.8	0.158589
$\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$	-0.6	0.25119
$\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}$	-1.0	0.1

Tabla 10: Constantes de equilibrio de las reacciones de intercambio catiónico utilizadas en el modelo (Appelo and Postma, 2005)

4.2.2.2 CEC

Tal y como se comenta en el apartado 3.2.2, se determinaron dos valores para este parámetro, una CEC total y una CEC que resulta de la suma de los cationes adsorbidos. Se ha optado por usar el segundo, **CEC=0.135 eq/L** porque es el único valor que garantiza que el balance de masa del modelo secundario de mezcla difusiva que se utiliza para obtener el agua inicial (Apartado 4.2.4) se corresponda con el experimental.

4.2.2.3 Dispersividad

Al definir el modelo como unidimensional y con flujo paralelo al eje de abscisas, se considera sólo la dispersividad longitudinal, ya que en estas circunstancias las variaciones de la velocidad del flujo se producen únicamente en la dirección de éste. El tensor de dispersividad queda reducido a:

$$\bar{\bar{D}}_{disp} = \alpha_L v_x \quad (36)$$

Se ha tomado α_L como un parámetro a ajustar. Tras ensayar con diferentes valores se obtiene un mejor ajuste con $\alpha_L=0.04\text{m}$.

Esta magnitud se encuentra dentro del rango habitual de dispersividades, si se considera la escala longitudinal del experimento (Figura 4).

4.2.2.4 Flujo de Darcy (q)

A pesar de que según Kiro et al. (2012) para el Ra en un acuífero costero puede despreciarse la advección al ser las reacciones de intercambio catiónico mucho más rápidas en comparación, en el experimento de columna existe un gradiente hidráulico no despreciable $h=1$, pues es el flujo es totalmente vertical.

Además, tal y como se comentó en el apartado 2.3 y a la vista del sistema de ecuaciones 34, el flujo transporta otros elementos que interactúan con Ra y por lo tanto no se puede despreciar la advección.

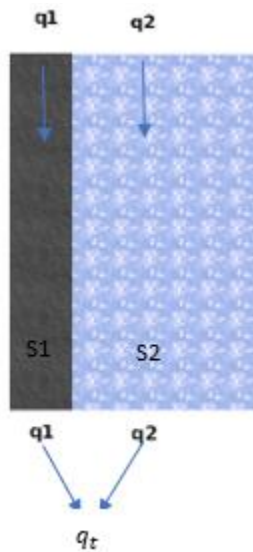
Por ello, se requiere el valor del flujo de Darcy. Tanto la experimentación como la reproducción en el modelo demuestran la existencia de zonas no reactivas y caminos preferentes de circulación del fluido (Figura 14), por ello no se puede utilizar el valor de flujo de Darcy (q_t) teórico que resulta de calcularlo a partir de la masa de agua introducida (M_w), la sección de la columna (A_{col}) y el tiempo de tránsito (T_{trans}):

$$q_t = \frac{M_w}{A_{col} T_{trans}} = 4.88 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2\text{s} \quad (37)$$



Figura 14: Columna hecha a partir de la misma muestra que el experimento modelado. Se aprecian claramente la existencia de caminos de flujo preferente. Fotografía: Laura Martínez (IDAEA-CSIC).

Al utilizar este valor, el modelo desadsorbía el Ra demasiado rápido. Esto confirmaba la posibilidad real de que en el interior de la columna existieran canales de circulación preferente y, por lo tanto, zonas de distinta reactividad. Por ello se planeó el siguiente modelo para simular este fenómeno (Figura 15):



El flujo (q_2), del fluido que circula por la sección 2 (S2) es menor dada la sección más ancha, e intercambia cationes con el sedimento.

El flujo (q_1), del fluido que circula por la sección 1 (S1) es mayor ya que se da a través de un bypass no reactivo estrecho. Éste representa la suma de los canales de circulación preferente en los que hay escasa superficie de contacto entre sedimento y agua. Por ello el agua de S1 llega al final del recorrido con la composición inicial.

A la salida de la columna ambos fluidos se mezclan y la composición del fluido resultante es función de ambos flujos, según la siguiente ecuación:

Figura 15: Modelo de dos flujos para reproducir la existencia de conductos de circulación preferente.

$$^{224}Ra^{2+} = \frac{^{224}Ra_1^{2+} \cdot q_1 + ^{224}Ra_2^{2+} \cdot q_2}{q_t} \quad (38)$$

Con:

$$q_t = q_1 + q_2 \quad (39)$$

Y donde $^{224}Ra_1^{2+}$ y $^{224}Ra_2^{2+}$ denotan las actividades de $^{224}Ra^{2+}$, y q_1 y q_2 en las secciones respectivas a los correspondientes subíndices. q_t es el flujo de Darcy teórico calculado anteriormente.

Como $^{224}Ra_2^{2+} = 0$ (agua mQ), se tiene que:

$$^{224}\text{Ra}^{2+} = \frac{^{224}\text{Ra}_1^{2+} \cdot q_1}{q_t} \quad (40)$$

El valor de q_1 se corresponde con el introducido en el programa y se ha tomado como un parámetro a ajustar. Mediante un proceso iterativo se obtuvo $q = q_1 = 1/5.875q_t = 8.3 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2\text{s}$

4.2.2.5 Generación y degradación

Se supone la muestra en equilibrio secular, por lo que se puede considerar nulo el balance radioactivo, excluyendo el Alpha recoil. A su vez, la aportación debida a este último término también se puede despreciar dado el breve tiempo de duración del experimento.

4.2.2.6 Difusión

El coeficiente de difusión del Ra en sólidos es despreciable en comparación a la dispersividad (Neretnieks, 1980), por ello se ha tomado directamente $D_{dif}=0$.

4.2.3 Condición de contorno

Se trata de la composición química del agua de entrada en cada instante de tiempo. Es conocida: en primera instancia se trata de agua mQ. Cada 4h, tiempo aproximado que en el experimento tarda en percolar cada volumen de 500mL, se incrementa la salinidad en 5g de NaCl al agua mQ (Tabla 7).

4.2.4 Condición inicial

Es la composición química de la primera gota recogida a la salida de la columna (Tabla 11).

Catión	Concentración (mol/L)
Na ⁺	0.369x10 ⁻¹
K ⁺	0.721x10 ⁻³
Mg ²⁺	0.170x10 ⁻²
Ca ²⁺	0.195x10 ⁻²
Ra ²⁺	0.153 x10 ⁻¹⁸

Tabla 11 Condición inicial de modelo de columna: Composición del agua inicial

Es un dato que no se analizó experimentalmente y que se ha tenido que estimar previamente. Se disponía, no obstante, de la medida de la salinidad correspondiente a ese primer efluente 2.64 g/L y se sabía la composición de los cationes adsorbidos inicialmente en la muestra. A partir de esos datos se ha podido obtener una estimación de la composición del agua inicial.

Para lograrlo se simuló en Retraso (Saaltink et al., 2004) un experimento de difusión y adsorción/desadsorción 1D. Las ecuaciones que rigen el modelo son las de los sistemas de ecuaciones 34 y 35 pero en esta ocasión no se consideró el término advectivo y se sustituyó la dispersión por difusión.

La geometría de este modelo secundario está conformada por dos zonas de volúmenes iguales (0.5m³): una casi líquida y la otra conformada por un sólido muy poco poroso (Figura 16).



	\emptyset	CEC (eq/L)
Zona1	0.999	0
Zona2	0.001	121426

Tabla 12: Porosidad y CEC relativas a cada zona del modelo secundario para calcular el agua inicial

Figura 16: Esquema del modelo difusivo de dos fases para obtener el agua inicial.

La idea de este modelo secundario es mezclar mediante difusión y reacciones de intercambio catiónico los fluidos contenidos en ambas zonas. Se ha utilizado un coeficiente de difusión de 10^{-03} m/s con el fin de acortar el tiempo en que tarda en homogeneizarse la concentración de solutos en los fluidos de ambas partes.

El fluido del que consta inicialmente la parte líquida (Zona 1) es agua con una salinidad igual a la que se midió experimentalmente, pero considerando que se debe exclusivamente a la adición de NaCl (2.64 g NaCl/L). En la parte sólida (Zona 2), el fluido contenido inicialmente en la porosidad tiene una composición química que refleja la composición adsorbida real de la muestra.

Esto último se logró resolviendo las leyes de acción de masa (sistema ecuaciones 35) de las reacciones de intercambio catiónico para las concentraciones en disolución. En éstas se usó una pequeña concentración aleatoria de Na^+ , las mismas K_{eq} que en el modelo principal (Tabla 10) y las concentraciones de cationes intercambiables medidas en la muestra (Tabla 6).

Al ser muy baja la porosidad de la zona 2, casi toda la masa de cationes se encuentra adsorbida, y ésta tiene que corresponderse con la experimental. Para ello, la CEC_2 debe ser proporcional a la muestra real, algo que se logra resolviendo el siguiente balance de masa para CEC_2 .

$$CEC_{real}\emptyset_{real}V_{1+2} = CEC_1\emptyset_1V_1 + CEC_2\emptyset_2V_2 \quad (41)$$

Donde V y \emptyset denotan los volúmenes y porosidades de la zona de sus respectivos subíndices. Como la zona 1 es prácticamente líquida, se puede tomar $CEC_1=0$ lo que permite hallar la CEC_2 .

Se introdujeron en Retraso los parámetros indicados para cada zona, se usaron como condiciones iniciales las composiciones iniciales del agua respectivas y como condición de contorno la concentración inicial de la zona 1 (2.64g/L NaCl) y se obtuvieron los resultados de la Tabla 11 que constituyen la condición inicial del modelo de columna.

4.3 Metodología. Paso del experimento al modelo matemático

Para simular el comportamiento del Ra observado en el experimento de columna se ha recurrido al código Retraso (Saaltink et al., 2004) el cual permite la resolución de ecuaciones diferenciales de transporte reactivo en varias dimensiones.

Retraso consta de un ejecutable, de diversos ficheros de texto que sirven como archivos de entrada de datos y de una base de datos químicos. Para la resolución de los problemas no ha sido necesario programar el ejecutable, ha resultado suficiente con introducir datos y modificar algunos archivos de entrada. En este apartado se resumen los cambios efectuados en estos archivos, así como el contenido de los archivos de salida. En el Anexo 1 se pueden consultar versiones abreviadas de los archivos y se ilustran y comentan los cambios introducidos.

Para incorporar cada una de las siguientes características del modelo se efectuaron una serie de cambios en unos archivos determinados.

- Definición de malla y propiedades de los nodos: *_gri.inp* En este archivo se ha introducido la malla que se ha diseñado para reproducir el experimento. También se han especificado aquí las condiciones iniciales y de contorno para los distintos nudos, así como la porosidad que les corresponde.
- Definición de los parámetros de flujo: *_gen.inp* En este archivo se han introducido los valores de los parámetros de flujo, tales como el caudal específico de éste.
- Definición de zonas de intercambio catiónico: *_che.inp* Se han definido en él las diferentes zonas de intercambio catiónico y los valores de CEC para cada una de ellas.
- Condiciones de contorno e iniciales: *_che.inp* Aquí se han especificado las condiciones de contorno e iniciales, en el caso que nos ocupa se trata de composiciones químicas del agua inicial y de la que circula en los nodos de los extremos.
- Condiciones temporales: *_che.inp* *_trn.inp* En el primero, se ha introducido el paso de tiempo para el cual se modifica la composición del agua de contorno y en el segundo se ha fijado la duración de la simulación, así como el paso temporal para el cual se dan resultados.
- Ajuste de la dispersividad: *_trn.inp* Se especificó en este archivo la dispersividad longitudinal.
- Especificación del formato de los datos de salida: *_trn.inp* Aquí se indicaron los compuestos químicos para los que se querían resultados y con qué frecuencia debían escribirse dichos resultados.
- Alteración de parámetros de reacciones químicas: *master25.dat* Es una base de datos que contiene, entre otras informaciones, las constantes de equilibrio de las diferentes reacciones que acontecen en el medio. En este experimento se modificó para ajustar $K_{eqNa/Ra^{2+}}$

Una vez modificados los archivos input de acuerdo con las condiciones que se desea introducir, se puede ejecutar el programa, el cual devuelve archivos de output en formato texto. Entre los archivos obtenidos interesan los siguientes:

- Concentraciones adsorbidas en función del tiempo: *adt.dat* Contiene la composición química de la parte adsorbida al sedimento del nodo de salida para cada instante de tiempo.
- Concentraciones en el agua en función del tiempo: *sptt.dat* Contiene la composición química del agua del nodo de salida para cada instante de tiempo.
- Balances de masa: *_bal.dat*. En este archivo se detallan los balances de masa para cada elemento que interviene en la simulación. Interesa en la medida que sirve como instrumento para verificar

que se ha conservado la masa de los cationes y especialmente de Ra durante la simulación y que ésta se corresponda con la masa medida experimentalmente.

Estos archivos de salida en formato de texto se pueden importar con facilidad a una hoja de cálculo y mediante esta aplicación se han convertido los resultados numéricos en los distintos gráficos que se presentan en el apartado 4.4.

- Gráfico de Ra vs tiempo: Se obtienen tras exportar y organizar en una hoja de cálculo los datos que proceden del archivo *_sptt.out*
- Gráfico concentración de cationes vs tiempo: Se obtienen tras exportar y organizar en una hoja de cálculo los datos que proceden del archivo *_sptt.out*
- Gráfico de K_d vs salinidad: Se exportan a una hoja de cálculo los datos contenidos en los *_adt.out* y *sptt.out* para calcular K_d Ra en cada paso de tiempo. Las salinidades se obtienen de sumar las concentraciones de cationes en el agua del último nodo, datos también presentes en el *sptt.out*.
- Gráficos de contrastes de sensibilidad: Se exportan los archivos *sptt.out* que se obtienen para cada ejecución del programa con un valor diferente de los parámetros con los que se desea experimentar.

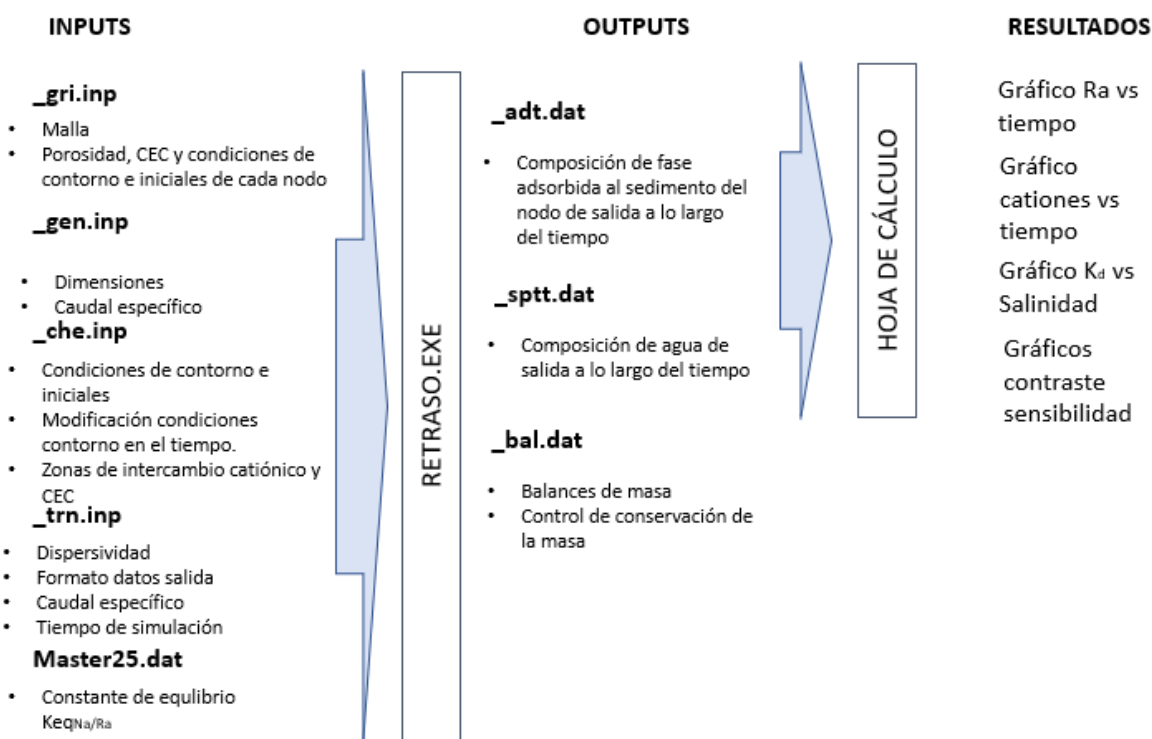


Figura 17: Cuadro de trabajo de la metodología usada para pasar del modelo matemático a la obtención de los resultados usando Retraso (Saaltink et al., 2014) y una hoja de cálculo.

4.4 Resultados

4.4.1 Efectos de la salinidad. Concentración vs tiempo. Ajuste a los datos experimentales

A continuación, se presenta la evolución temporal de la composición del agua a la salida de la columna, obtenida usando los parámetros ajustados que se han comentado en el apartado 4.2.2.

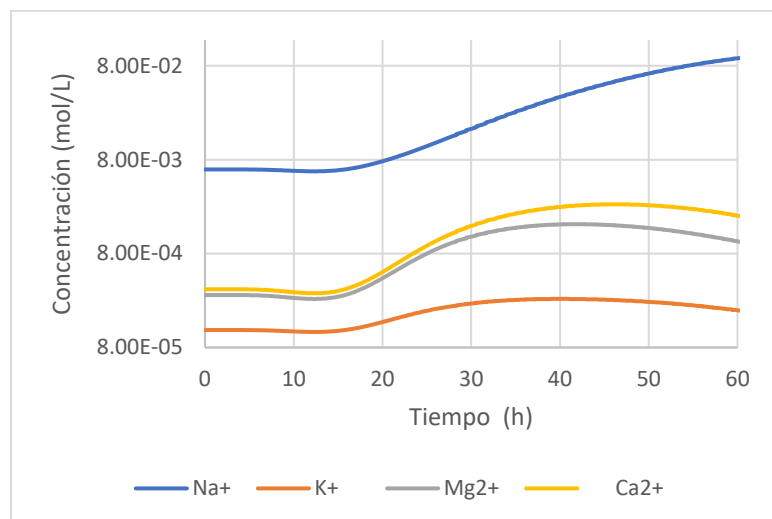


Figura 18: Evolución temporal de la concentración de los diversos cationes en el agua de salida de la columna.

La primera conclusión que se extrae de la observación de la Figura 18 es que el modelo funciona correctamente, pues el Na⁺ no alcanza una concentración pico, sigue aumentando su concentración con el paso del tiempo debido al agua salina (NaCl) que entra por el contorno superior de la columna.

De la comparación de la pendiente de las curvas se extrae otra conclusión. A pesar de que se está introduciendo abundante Na⁺ por el contorno, la pendiente de las curvas correspondientes a Mg²⁺, Ca²⁺ es mayor, lo que indica que efectivamente se está produciendo intercambio catiónico entre Na⁺ y los cationes adsorbidos. En cuanto al K⁺, la pendiente es más suave, posiblemente porque hay menos K⁺ intercambiable.

A continuación, se muestra la evolución temporal de Ra²⁺, ajustada a los resultados experimentales.

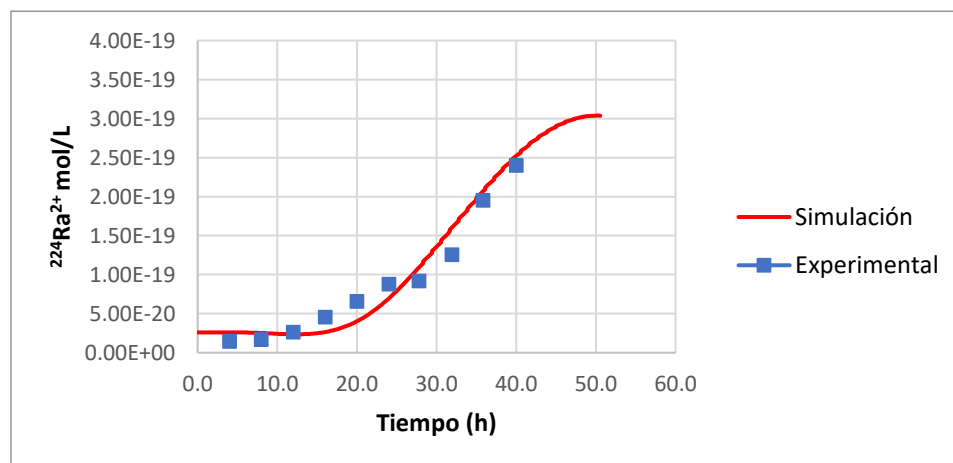


Figura 19: Evolución temporal de ²²⁴Ra²⁺. Ajuste a los datos experimentales.

Si se compara este nuevo gráfico (Figura 19) con el anterior hay un detalle que llama la atención, y es que la concentración pico de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ se alcanza a las 50h, mientras que, para el resto de los cationes, esto ocurre para un tiempo que oscila entre las 40h (K^+) y las 46h (Ca^{2+}). Teniendo en cuenta el hecho de que la masa de Ra intercambiable es órdenes de magnitud menor a la del resto de cationes, se puede concluir que un pico de desadsorción más tardío indica una mayor competición catiónica entre Na^+ y el resto de cationes. También sugiere que el Ra posee una selectividad mayor a la hora de intercambiarse con otros cationes, en específico, parece preferir intercambiarse con otros cationes que con el Na^+ . La consecuencia de estos dos fenómenos lleva, en estas circunstancias, a que el Ra sea expulsado del sedimento más lentamente.

Ésta es la conclusión principal a la que se llega en cuanto al efecto de la salinidad en el comportamiento del Ra en este experimento. Sería interesante, sin embargo, llevar a cabo experimentos de columna bien con agua de mar o con sales de Ca, Mg, K y modelarlos posteriormente para esclarecer si en estas condiciones de laboratorio el Ra se comporta de igual modo ante otros cationes.

En cuanto al ajuste del modelo a los datos experimentales, el resultado obtenido mediante el modelo de transporte reactivo refleja con similitud la correlación experimental que existe entre Ra^{2+} desadsorbido y el aumento de la salinidad del agua de entrada a lo largo del tiempo.

Sin embargo, el modelo de transporte reactivo es incapaz de ajustar con precisión las concentraciones iniciales de Ra^{2+} , hecho que puede deberse en parte a un error de medición de los datos experimentales ya que para concentraciones bajas la precisión de las medidas de RaDeCC es menor. Tampoco se logra un ajuste ideal para el tramo central debido a que el transporte es altamente dispersivo.

El ajuste de los parámetros ha sido complicado y refleja cuán importante es disponer de datos experimentales precisos sobre éstos, algunos difíciles de cuantificar o estimar como $K_{eq_{\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}}}$ o la dispersividad.

Se puede concluir que, a pesar de estas dos pequeñas limitaciones, este modelo de transporte reactivo es capaz de reproducir con fidelidad, en términos generales, el comportamiento real del ^{224}Ra en un experimento de columna.

4.4.2 Coeficiente de distribución (K_d) vs salinidad. Comparación con modelo de Webster et al. (1995)

Tal y como se ha comentado anteriormente, los archivos de salida de Retraso proporcionan para cada instante de tiempo las concentraciones de Ra-X_2 y de Ra^{2+} . Con estos datos se puede calcular un K_d para cada instante de tiempo.

A su vez, Retraso también proporciona la composición química del agua para cada instante de tiempo, a partir de la cual se puede calcular una salinidad para cada momento sumando las concentraciones disueltas.

Con todo ello se puede representar la evolución de K_d en función de la salinidad (Figura 20).

Existen modelos que predicen esta evolución, siendo un ejemplo notable el modelo propuesto en Webster et al. (1995).

Se ha decidido comparar los resultados obtenidos mediante Retraso (Saaltink et al., 2004) con el modelo de Webster et al., (1995) por dos razones. En primer lugar, se trata del modelo de referencia para modelar la adsorción de Ra en función de la salinidad y el artículo en el que figura está citado en multitud de trabajos (Knee and Paytan., (2011), Kiro et al., (2013), Tamamura et al., (2014), Rodellas et al., (2017), entre otros). En segundo lugar, e sus ecuaciones son compatibles con los datos disponibles y el experimento de columna.

Según este modelo se cumple la siguiente relación:

$$Ra^{2+} = [Ra - X_2]_0 \left(R + \frac{a}{1 + bS} \right)^{-1} \quad (37)$$

Además, se tiene que:

$$[Ra - X_2]_0 Vs = Ra^{2+} Vw + Ra - X_2 Vs \quad (38)$$

Donde $[Ra - X_2]_0$ = Concentración inicial adsorbida de Ra $[ML^{-3}]$, Vs =volumen de sólido $[L^{-3}]$ R = Volumen agua (Vw) / Volumen solido muestra (Vs), S = Salinidad $[M_{solute} M_{agua}^{-1}]$ a =grado de atracción de Ra^{2+} al sedimento $[-]$ b = grado de atracción de Na^+ al sedimento $[-]$.

Sustituyendo las ecuaciones 11 y 38 en la ecuación 37 se demuestra que:

$$Kd = \frac{a}{1 + bS} \quad (39)$$

Por lo tanto, se puede ajustar K_d en función de S para un experimento dado modificando la relación a/b . Como el valor del grado de atracción del Na^+ al sedimento (b) es muy grande, $S \gg 1/b$ y por ello sólo tiene sentido dar a/b y no ambos parámetros por separado. Para el experimento simulado se obtuvo mediante mínimos cuadrados el mejor ajuste para $a/b=4.1 \times 10^8$ (Figura 20).

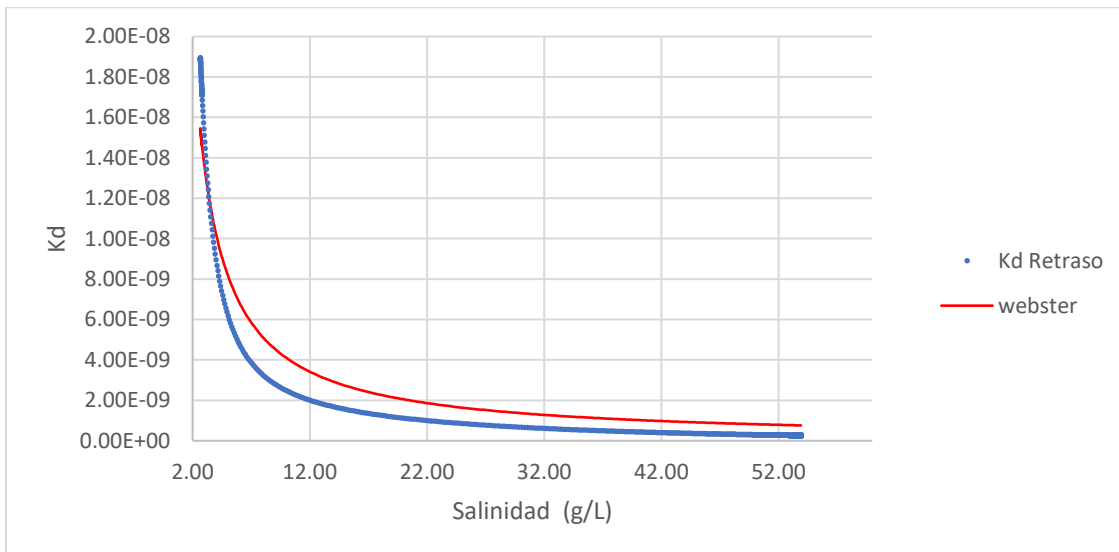


Figura 20: Comparación de K_d vs salinidad entre modelo de transporte reactivo y modelo de Webster et al. (1995)

Nótese que el modelo de Webster obtiene K_d mayores para cada salinidad, si bien las tendencias son muy similares.

La diferencia se explica porque el modelo de (Webster et al., 1995) es una simplificación que solo considera la interacción entre Na^+ y Ra^{2+} mientras que el modelo de transporte reactivo considera una interacción más compleja con competición de intercambio catiónico entre el Ra^{2+} y otros cationes comunes además de Na^+ .

La comparación con el modelo de Webster indica que la relación entre K_d de Ra y salinidad es no lineal bien ésta sólo contenga Na^+ o una composición de cationes disueltos variada y compleja.

4.4.3 Análisis de Sensibilidad

Una vez obtenido un modelo base que se ajusta a los datos experimentales, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad para cada uno de los diferentes parámetros con el objeto de observar la incidencia de cada uno de ellos en el cálculo del Ra^{2+} y comprender el comportamiento del Ra en el experimento de columna. Para el análisis cada parámetro se han utilizado los valores de la Tabla 13, manteniendo en cada caso los otros tres parámetros fijos para el valor de ajuste.

Parámetro	1/2Valor de ajuste	Valor de ajuste	2xValor de Ajuste
$Keq_{\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}}$	0.05	0.1	0.2
CEC	0.0675eq/L	0.135 eq/L	0.27eq/L
α_L	0.02m	0.04m	0.08m
q	$4.15 \times 10^{-4} \text{kg/m}^2\text{s}$	$8.3 \times 10^{-4} \text{kg/m}^2\text{s}$	$1.66 \times 10^{-3} \text{kg/m}^2\text{s}$

Tabla 13: Valores de los diferentes parámetros para los que se ha llevado a cabo el análisis de sensibilidad

Constante de equilibrio $Keq_{\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}}$

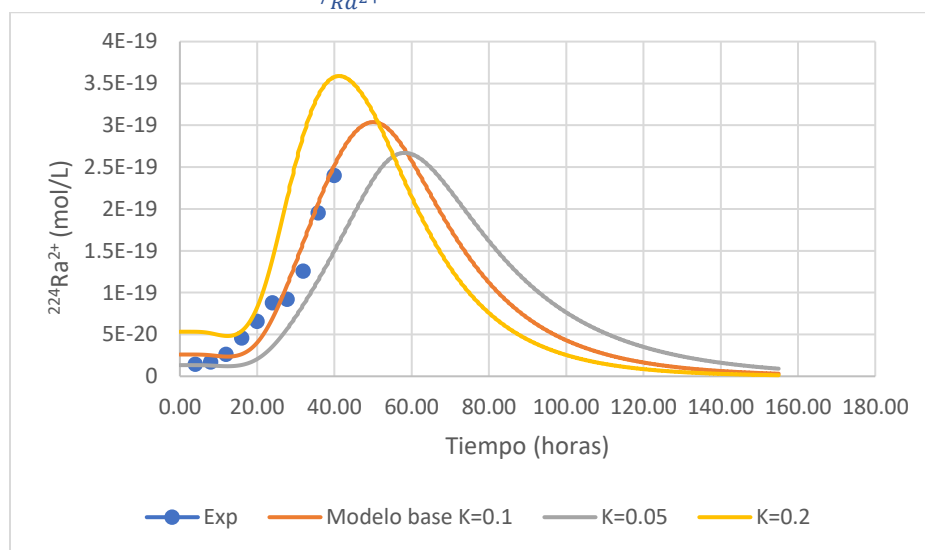


Figura 21: $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs tiempo en nodo de salida. Análisis de sensibilidad para $Keq_{\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}}$.

Tal y como se ha explicado con anterioridad, no existen valores fijos para esta variable por lo que se tomó como referencia la $Keq_{\text{Na}^+/\text{Ra}^{2+}} = 0.2-0.5$ y se probaron valores menores o iguales a 0.2 dada la tendencia a decrecer que tiene la constante de equilibrio entre Na^+ y alcalinotérreos (Appelo and Postma, 2005).

Los resultados del análisis (Figura 21) determinan que $Keq_{Na^+/Ra^{2+}}$ controla la concentración inicial de Ra disuelto: a menor $Keq_{Na^+/Ra^{2+}}$, menos Ra^{2+} disuelto inicial. Esto no significa una mayor masa de Ra^{2+} , solo quiere decir que aumenta la ratio entre Ra^{2+} y $Ra-X_2$, como se deduce de la ley de masa de la reacción de intercambio catiónico entre Na^+ y Ra^{2+} (Ecuación 17).

Al aumentar $Keq_{Na^+/Ra^{2+}}$ y mantener las Keq del resto de cationes constantes, se está incrementando la competitividad catiónica entre Ra^{2+} y Na^+ respecto el resto de cationes (Sistema ecuaciones 35) En consecuencia, el Ra se desadsorbe con mayor facilidad, alcanza una concentración pico antes y también se agota antes el $Ra-X_2$ intercambiable.

Capacidad de intercambio catiónico CEC

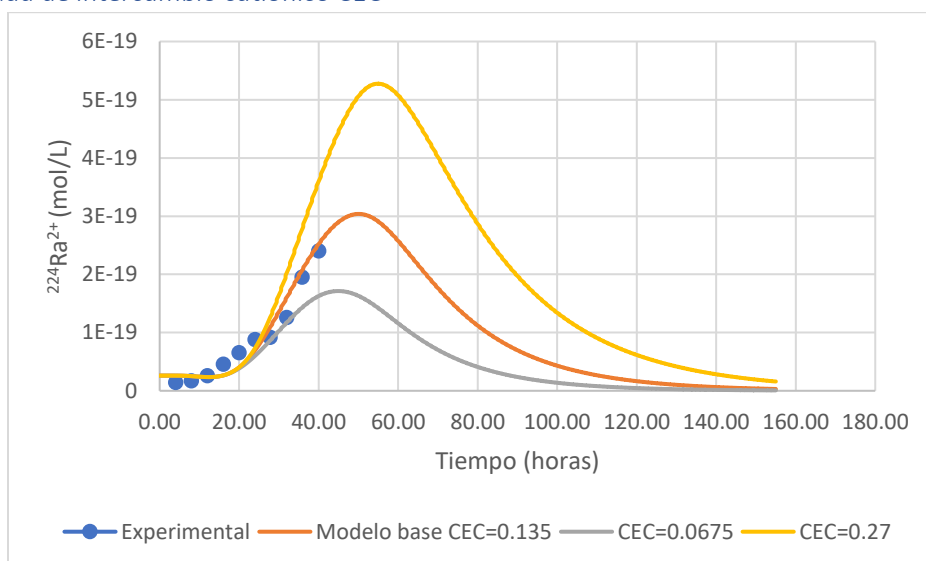


Figura 22: $^{224}Ra^{2+}$ vs tiempo en nodo de salida. Análisis de sensibilidad para CEC

Los resultados (Figura 22) infieren que para el rango temporal del experimento (40h) los cambios son poco significativos, pero para tiempos mayores las diferencias son considerables.

Tal y como se deduce de la propia definición de CEC, cuanto mayor es ésta, mayor es la concentración de cationes adsorbidos intercambiables y, por lo tanto, más intercambio catiónico se produce. Por ello, para CEC mayores se alcanzan valores pico de Ra^{2+} más altos y además el pulso de transporte se prolonga porque hay más $Ra-X_2$ adsorbido listo para ser intercambiado por el Na^+ del agua salina que entra en el medio. A diferencia de lo que ocurre al incrementar $Keq_{Na^+/Ra^{2+}}$, aumentar la CEC implica añadir masa de cationes intercambiables no sólo la ratio respecto al Ra^{2+} , y el $Ra-X_2$ aumenta en proporción.

Contrariamente, para CEC bajas hay menos $Ra-X_2$ disponible para ser intercambiado por otros cationes. Y por ello se libera menos Ra^{2+} y el pulso es más corto.

Dispersividad longitudinal

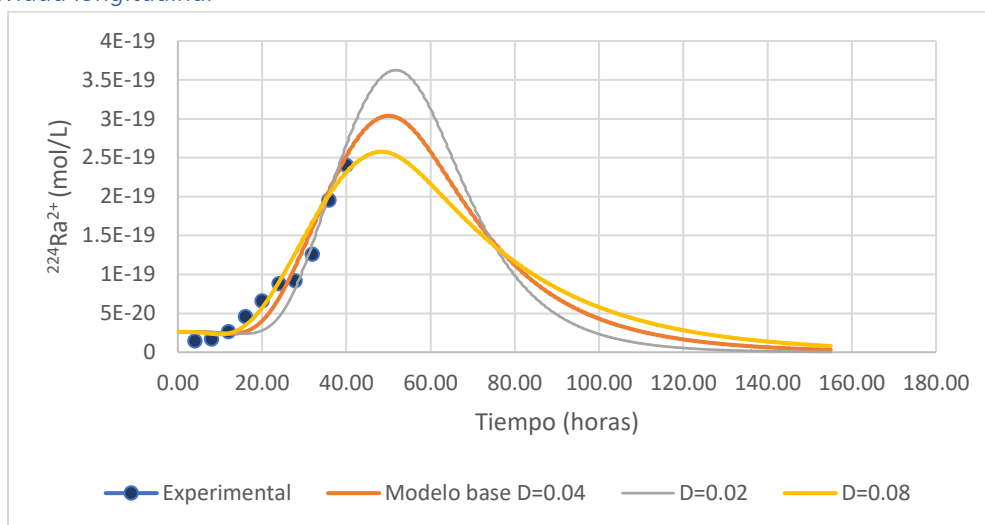


Figura 23: $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs tiempo en nodo de salida. Análisis de sensibilidad para α_L

Los resultados (Figura 23) muestran que para una mayor dispersividad se obtienen valores máximos de Ra^{2+} menores, pero el pulso de transporte se prolonga. Esto se debe a que a medida que aumenta la heterogeneidad en la velocidad de flujo, no se da un frente de lixiviación bien definido. Por ello restan zonas con concentraciones diferentes de Ra-X_2 , lo cual conlleva un mayor tiempo para que se dé un intercambio catiónico completo, pero también que se alcancen valores máximos de Ra^{2+} menores.

Zonas poco reactivas. Cambios en flujo de Darcy en zonas reactivas

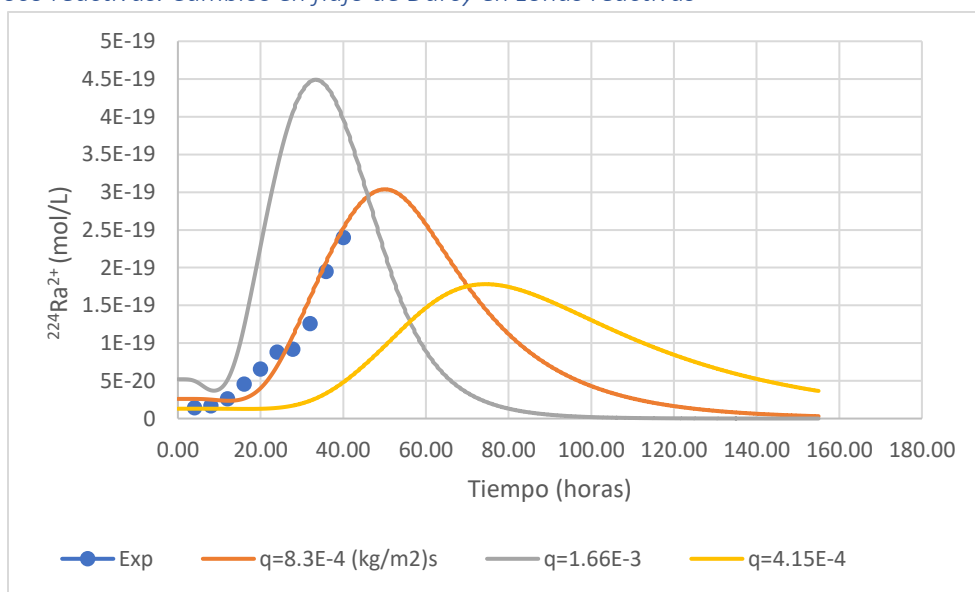


Figura 24: $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs tiempo en nodo de salida. Análisis de sensibilidad para flujo de Darcy.

Finalmente resta comprobar el efecto que tiene la heterogeneidad de circulación del flujo, y los efectos de una mayor o menor presencia de zonas no reactivas (Figura 24).

Al simular la presencia de más canales de circulación preferente, en los que la reactividad es limitada o nula, el flujo de Darcy en la parte reactiva es mayor porque la sección de ésta disminuye. Cuando esto sucede, se acelera la desadsorción de Ra^{2+} debido a que se intercambia más Na^+ por Ra^{2+} por unidad de tiempo. Se alcanza una concentración pico rápidamente, y también decrecen rápidamente las concentraciones de Ra^{2+} en el tiempo, ya que se agota antes el $Ra-X_2$ intercambiable para una determinada salinidad.

Si se simula una situación de mayor homogeneidad de flujo, la sección reactiva aumenta y el flujo de Darcy en ésta es menor. La consecuencia de esto es la opuesta al caso anterior, se ralentiza la desadsorción de Ra^{2+} , y por ello la concentración pico es menor, y el pulso reactivo se prolonga al preservarse el $Ra-X_2$ intercambiable durante más tiempo.

5. Modelo bidimensional: Comportamiento del ^{224}Ra en el acuífero costero de Argenton

En este capítulo se explica el modelo 2D que se ha llevado a cabo para reproducir de forma teórica el comportamiento del ^{224}Ra en la zona de mezcla del acuífero costero estudiado en Argenton. En primer lugar, se describen los procesos simulados. Acto seguido se explica el planteamiento matemático en que se basa el modelo. Posteriormente, se describe la geometría, parámetros y condiciones que permiten poner en funcionamiento el modelo. Una vez descrito esto, se explica brevemente cómo se ha pasado de esta información a la obtención de resultados. Finalmente, se exponen los resultados obtenidos en las simulaciones y se extraen conclusiones de éstos.

5.1 Procesos a modelar

Para cumplir el objetivo se ha decidido simular tres procesos

1. Situación estacionaria inicial: Se parte de una situación estacionaria y sin gradientes de Ra en cada zona y en equilibrio radioactivo. Se trata de una imposición del modelo cuya explicación se da en el apartado 5.3.2.8.

2. Mezcla de aguas: A partir del momento inicial se mantiene fija la composición de las aguas que entran por el contorno, y se deja transcurrir un tiempo suficiente como para garantizar que se alcanza una situación estacionaria tras la mezcla de ambas aguas. Esto ayudará a comprender como afectan las mezclas verticales de fluidos a la adsorción y desadsorción de Ra

3. Cambios en la interfaz de agua dulce y salada.

a) Caso 1, avance de una IAS: Una vez alcanzada la situación estacionaria, se simula el avance de una IAS. Esto permite reproducir cómo se comporta el Ra al avanzar la IAS, por ejemplo, en períodos de sequía en los que no se produce recarga de agua dulce en el acuífero. En especial, simular esta situación ayuda a comprender la desadsorción de Ra.

b) Caso 2, retroceso de una IAS: Después de alcanzada la situación estacionaria, se simula una bajada de la interfaz entre agua dulce y salada en el acuífero. Esto permite reproducir cómo se comporta el Ra después de un retroceso de una IAS, por ejemplo, tras un periodo de precipitaciones intensas, y en particular facilita la comprensión de la adsorción de Ra.

5.2 Formulación matemática

Las ecuaciones que gobiernan este modelo de transporte reactivo, para ambos casos, son una vez más las del sistema de ecuaciones 34, pero en esta ocasión al tratarse de un modelo bidimensional, todos los campos vectoriales y tensionales ganan una dimensión.

Para cada uno de los dos casos estudiados, se estudia principalmente el comportamiento del ^{224}Ra teniendo en cuenta los efectos que tiene en éste la generación y degradación radioactivas de Ra. Al incluir el balance radioactivo del ^{224}Ra a las ecuaciones del sistema 34, resulta el siguiente sistema de ecuaciones de transporte reactivo:

$$\left\{ \begin{aligned}
 & \frac{d(Ra^{2+})\phi}{dt} + \frac{d(Ra - X_2)(1-\phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Ra^{2+}) + \nabla \cdot (\phi \overline{D_{disp}} \nabla Ra^{2+}) + \phi P_0 - \\
 & \quad \phi \lambda_{224Ra} Ra^{2+} - (1 - \phi) \rho_s \lambda_{224Ra} Ra - X_2 \\
 & \frac{d(Ca^{2+})\phi}{dt} + \frac{d(Ca - X_2)(1-\phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Ca^{2+}) + \nabla \cdot (\phi \overline{D_{disp}} \nabla Ca^{2+}) \\
 & \frac{d(Mg^{2+})\phi}{dt} + \frac{d(Mg - X_2)(1-\phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Mg^{2+}) + \nabla \cdot (\phi \overline{D_{disp}} \nabla Mg^{2+}) \\
 & \frac{d(K^+)\phi}{dt} + \frac{d(K - X)(1-\phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla K^+) + \nabla \cdot (\phi \overline{D_{disp}} \nabla K^+) \\
 & \frac{d(Na^+)\phi}{dt} + \frac{d(Na - X)(1-\phi)\rho_s}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Na^+) + \nabla \cdot (\phi \overline{D_{disp}} \nabla Na^+) \\
 & \frac{d(Cl^-)(\phi)}{dt} = -q \cdot (\phi \nabla Cl^-) + \nabla \cdot (\phi \overline{D_{disp}} \nabla Cl^-)
 \end{aligned} \right. \quad (40)$$

Donde:

$$P_0 = \lambda_{228Th} ({}^{228}Th^{4+} + {}^{228}Th - X_4) + P_{recoil}$$

Este término se considera una constante, por ello no se debe resolver una ecuación de transporte para el ${}^{228}Th$. La justificación de esta decisión y el valor de P_0 se pueden consultar en el apartado 5.3.2.8.

Como se ha comentado, también interesa conocer el efecto concreto que tiene el balance radioactivo en el comportamiento de Ra, por ello también se resolverá para cada caso el sistema 34 para cada caso.

Para resolver tanto el sistema con balance radioactivo (40) como sin éste (35), es necesario, resolver previamente el sistema de ecuaciones que incluye las leyes de acción de masa de intercambio catiónico y la ecuación del CEC. Este sistema es idéntico al sistema 35.

Una vez más, si se resuelve el sistema 35 para las concentraciones de cationes adsorbidos y se sustituyen éstas los sistemas de ecuaciones de transporte reactivo (40), éstas quedan en función de las concentraciones de cationes disueltos y de una serie de parámetros (q, ρ_s, ϕ , dispersividades, λ_{224Ra}, P_0). Los valores de éstos se comentan y se pueden consultar en el 5.3.2

En cuanto a las condiciones que requiere el método de elementos finitos que implementa Retraso, éstas son la composición del agua en el instante inicial en cada nodo de cada zona (condición inicial) y la composición del agua que entra por el contorno izquierdo (condición de contorno). Ambas condiciones se pueden consultar en el apartado 5.3.3

5.3 Modelo: Geometría, Parámetros y Condiciones

5.3.1 Geometría

El área simulada posee 25 m de profundidad por 100 m de largo. A su vez esta área, se subdivide en dos zonas con agua dulce (zona 1) y salada (zona 2), con diferente espesor inicial según el caso a simular, tal y como se ilustra en la Figura 25.

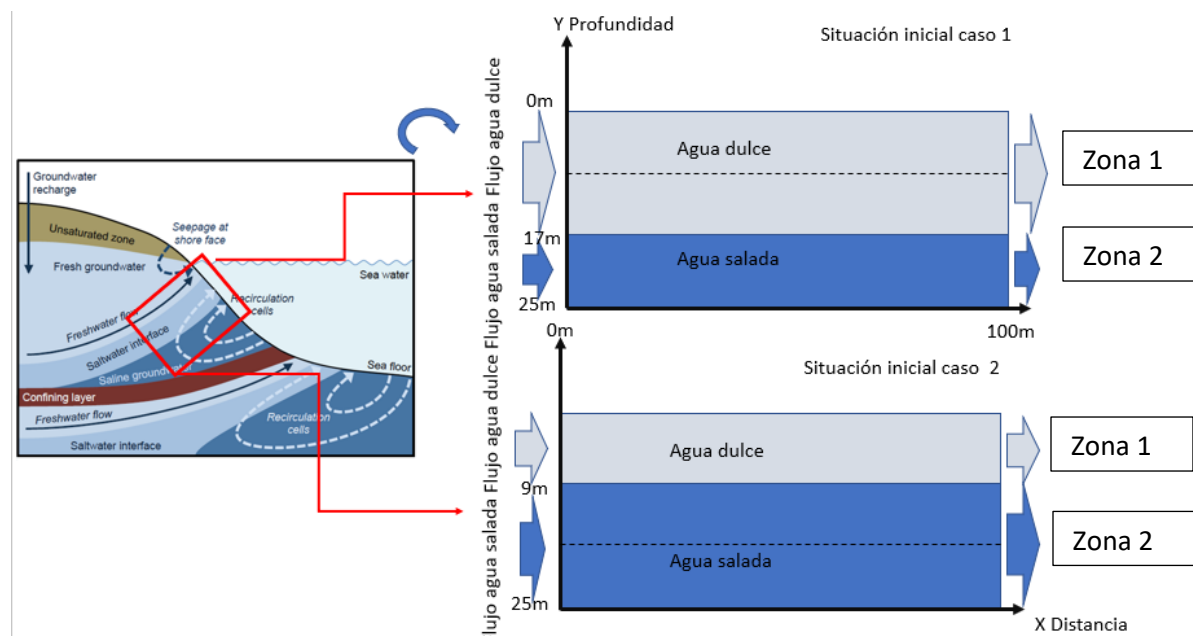


Figura 25: Esquema del modelo utilizado para reproducir el flujo y el comportamiento del Ra en la zona de mezcla del acuífero costero de Argentona en el instante inicial $t=0$ para dos casos distintos: un avance de la IAS y un retroceso de ésta.

La composición del agua que entra desde el contorno izquierdo al tercio central se modifica transcurrido un tiempo. En el caso 1, se introducirá agua salada. En el caso 2 agua dulce. Las composiciones del agua, y el tiempo para el cual se modifica el agua de contorno en cada caso puede consultarse en el apartado 5.3.3.

Para reproducir este entorno se ha optado por una malla de elementos finitos cuadrados. La profundidad ha sido dividida en 25 segmentos de la misma longitud ($\Delta y=1m$), mientras que la distancia longitudinal ha sido fraccionada en 20 segmentos iguales ($\Delta x=5m$). De esta división resulta una malla con 546 nodos y 500 elementos cuadrados. En ambas zonas el eje de abscisas es paralelo a la dirección del flujo y el eje de ordenadas representa la profundidad (Figura 25). En todo el dominio se toma una porosidad media del 55% ($\phi=0.55$) y una $CEC=0.0388eq/L_{agua}$. En el apartado siguiente se explica cómo se han obtenido estos parámetros.

5.3.2 Parámetros

Los valores de los parámetros medidos en el sitio experimental fueron proporcionados por un equipo de investigación (UAB, CSIC, UPC y otros) que actualmente está llevando a cabo diversos trabajos de caracterización del sitio.

5.3.2.1 Constantes de equilibrio (K_{eq})

Los resultados obtenidos a partir de la modelación del experimento de columna demostraron que las constantes de equilibrio utilizadas permiten ajustar el transporte reactivo del Ra para el tipo de sedimento utilizado, el cual procede del acuífero costero que se está modelando.

Por ello, se utilizan en los dos casos a simular las mismas constantes que permitieron ajustar los resultados del primer modelo del experimento de laboratorio, las cuales figuran en la Tabla 10.

5.3.2.2 CEC

Esta propiedad varía mucho en el interior de un acuífero costero, ya que como se explicó en el apartado 2.3.1.3, está influenciada por muchos factores inherentes a la anisotropía que se da en un acuífero costero real. Por ello, para simplificar, el valor que se utiliza para este modelo en los dos casos simulados, $CEC=0.0388eq/L_{agua}$, es un valor promedio obtenido a partir del análisis de múltiples muestras a partir del método Cu-Trien (Meier, 1999) y fue proporcionado por fuentes internas de comunicación.

5.3.2.3 Porosidad

Para obtener un valor de porosidad representativa se realizó una campaña de ensayos con ondas sísmicas, mediante el método sónico (Figura 26), en los pozos perforados en el acuífero.

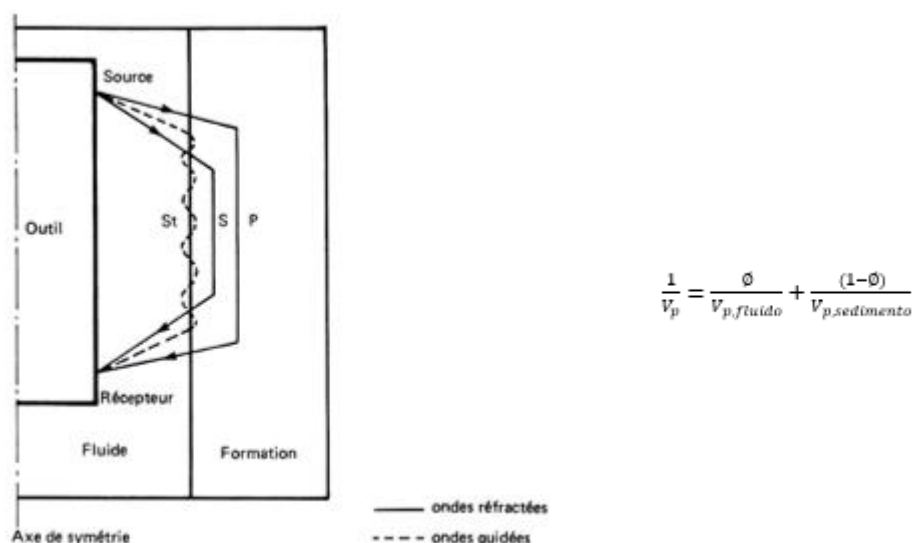


Figura 26: Método sónico para hallar la porosidad mediante refracción de ondas P y Ecuación de Wyllie (1956)

Se midieron los distintos valores de velocidad de las ondas P, se sustituyeron en la ecuación de Wyllie y se obtuvo $\phi = 0.55 \pm 0.027\%$, valor que se usa en los dos casos reproducidos.

5.3.2.4 Flujo de Darcy

Mediante diversos ensayos de campo llevados a cabo en el sitio experimental de Argentona se ha obtenido que el flujo a lo largo de la zona modelada del acuífero es bastante homogéneo y las pocas capas que poseen una conductividad hidráulica muy distinta son finas. Por ello, y para simplificar, se ha supuesto en ambos casos un flujo de Darcy (q) homogéneo en toda la sección vertical del acuífero y paralelo al eje de abscisas, cuyo valor es igual a 4×10^{-5} kg/s/m. Este flujo de Darcy ha permitido calcular un tiempo de tránsito (t_{transito}) igual a 1.375×10^9 s (43años).

5.3.2.5 Dispersividades

Se ha tomado, para los dos casos, una dispersividad igual a la longitud de los elementos en cada una de las dos dimensiones espaciales. Esto se ha decidido por dos razones. En primer lugar, el método de elementos finitos por el cual Retraso resuelve la EDP tiene como condición de estabilidad (condición de Peclet) $\alpha_{L,T} > 1/2\Delta_i$, donde i se refiere a cada una de las dimensiones del modelo. En segundo lugar, estos valores son consistentes con los valores habituales que se recogen en la Figura 4.

Se tiene, por lo tanto, $\alpha_L = 5\text{m}$, $\alpha_T = 1\text{m}$. El tensor de dispersividades, al ser el flujo paralelo al eje X, resulta de la forma de la ecuación 21.

5.3.2.6 Difusión

Una vez más, por las mismas razones que ya se apuntaron en el apartado 4.2.2.6 se ha considerado despreciable este término.

5.3.2.7 Constante de degradación de ^{224}Ra

El parámetro que controla el proceso de degradación de ^{224}Ra es su constante de degradación, $\lambda_{224\text{Ra}} = 1.894 \times 10^{-6} \text{días}^{-1}$. Sólo se tiene en cuenta en las simulaciones en que se incorpora balance radioactivo.

5.3.2.8 Generación radioactiva de ^{224}Ra (P_0)

Este término solo se incorpora al modelo en las simulaciones en las que se considera el balance radioactivo.

Suponiendo, en cualquiera de los dos casos a simular, que se parte de una situación estacionaria ($\frac{d\text{Ra}}{dt} = 0$) en la que no hay mezcla entre los fluidos de ambas zonas, se tienen unos gradientes de Ra nulos. Por ello, en el momento inicial la ecuación de transporte reactivo de Ra, primera ecuación del sistema de ecuaciones 40, se reduce al balance radioactivo para cada zona:

$$\lambda_{228\text{Th}}(^{228}\text{Th}^{4+} + ^{228}\text{Th} - X_4)_{\text{fresh}} + P_{\text{recoil,fresh}} = P_0 = \lambda_{224\text{Ra}}\text{Ra}^{2+}_{\text{inicial,fresh}} Rf_{\text{Ra,inicial,fresh}} \quad (41)$$

$$\lambda_{228\text{Th}}(^{228}\text{Th}^{4+} + ^{228}\text{Th} - X_4)_{\text{salt}} + P_{\text{recoil,salt}} = P_0 = \lambda_{224\text{Ra}}\text{Ra}^{2+}_{\text{inicial,salt}} Rf_{\text{Ra,inicial,salt}}$$

Los subíndices fresh y salt indican que se trata de las zonas de agua dulce y salada respectivamente.

Dado el largo tiempo de vida media del ^{230}Th ($t_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$ años), isótopo padre de la cadena radioactiva del ^{224}Ra , en comparación al tiempo de simulación, y su relativa abundancia en el sedimento, se puede considerar que la concentración de ^{228}Th isótopo padre del ^{224}Ra se mantiene constante y es igual en ambas zonas.

Si se igualan los términos de degradación de las dos zonas resulta:

$$(Ra^{2+} + Ra - X_2)_{inicial,fresh} = (Ra^{2+} + Ra - X_2)_{inicial,salt} \quad (42)$$

De esta igualdad se deduce que la masa de Ra en ambas zonas debe ser igual para que se dé la situación de equilibrio descrita. Las concentraciones de Ra adsorbido y disuelto en la zona de agua salada son conocidas. Las de la zona dulce son desconocidas y suponen una condición inicial y de contorno, por ello la resolución de esta ecuación se detalla en el apartado 5.3.3 donde se tratan las condiciones del modelo.

Tras resolver la ecuación 42 se halla P_0 usando indistintamente la concentración total de Ra de cualquiera de las dos zonas tal y como se deduce de las ecuaciones 41. Se obtiene $P_0=2.28 \times 10^{-25}$ mol/L/s.

Tras iniciar la simulación se rompe la situación estacionaria, se producen cambios en las concentraciones de Ra y por ello se incorporan los términos radioactivos en la ecuación de transporte reactivo del Ra.

5.3.3 Condiciones iniciales y de contorno

5.3.3.1 Condición inicial: composición del agua dulce (Tabla 14) o salada (Tabla 15) en cada zona según se ilustra en la Figura 25.

- **Composición del agua salada (zona 2):** Se obtiene tras calcular la composición química promedio de las aguas saladas en los pozos profundos de la zona de estudio (Anexo 3).

Unidades	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Ra ²⁺	HCO ₃ ⁻	H ⁺
mol/L	3.27x10 ⁻²	5.14x10 ⁻²	3.18x10 ⁻³	3.16x10 ⁻¹	4.72x10 ⁻¹	8.84x10 ⁻²⁰	1.66x10 ⁻⁵	5.14x10 ⁻⁷

Tabla 14: Composición del agua del tramo con agua salada

- **Composición del agua dulce (zona 1):** Se ha obtenido a partir de promediar la composición química de las aguas dulces muestreadas en diversos pozos de la zona de estudio (Anexo 3), a excepción de la concentración de Ra²⁺.

Unidades	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Ra ²⁺	HCO ₃ ⁻	H ⁺
mol/L	3.45x10 ⁻³	1.21x10 ⁻³	1.06x10 ⁻⁴	4.39x10 ⁻³	4.58x10 ⁻³	1.13x10 ⁻²⁰	1.66x10 ⁻⁵	7.76x10 ⁻⁸

Tabla 15: Composición del agua del tramo con agua dulce.

Ésta última resulta de resolver la ecuación 42. Para lograrlo, previamente se deben sustituir las concentraciones conocidas de cationes disueltos de la Tabla 14 en el sistema de ecuaciones de leyes de masa de intercambio catiónico y de CEC (sistema de ecuaciones 35). Ello permite obtener el valor inicial de Ra-X_{2, fresh}, 0.9079x10⁻¹⁹ mol/L. Ahora si se sustituye este valor en la ecuación 42, teniendo en cuenta que Ra-X_{2, salt}= 0.1554x10⁻¹⁹ mol/L y el valor de Ra²⁺_{salt} de la Tabla 15, se obtiene Ra²⁺_{fresh}=1.13x10⁻²⁰ mol/L. Con este valor se satisface que el balance radioactivo inicial sea nulo.

5.3.3.2 Condiciones de contorno: coincide con la condición inicial hasta que se alcanza un régimen aproximadamente estacionario para las simulaciones en las que se ha incorporado el balance radioactivo. Éste, se alcanza para un tiempo de aproximadamente 44 años, hecho que se debe al bajo flujo de Darcy. A partir de este instante se modifica la composición del agua que circula por el contorno que ocupa el tercio central de profundidad Figura 25 para simular bien un ascenso de la IAS o una bajada de ésta, de acuerdo con la Tabla 16.

	Profundidad	$0 < t_{\text{simulación}} < 44 \text{ años}$	$44 \text{ años} < t_{\text{simulación}} < 88 \text{ años}$
Caso 1: Avance de la IAS	0-9m	Dulce	Dulce
	9-17m	Dulce	Salina
	17-25m	Salina	Salina
Caso 2: Retroceso de la IAS	0-9m	Dulce	Dulce
	9-17m	Salina	Dulce
	17-25m	Salina	Salina

Tabla 16: Variación de las condiciones de contorno a lo largo del tiempo en ambos casos.

5.4 Metodología

El procedimiento utilizado en los dos casos a simular es muy similar al que se describió en el apartado 4.3; se han modificado los archivos input de retraso, se ha ejecutado el programa y se han obtenido unos archivos de salida a partir de los cuales se han elaborado unos gráficos de resultados. En este apartado se resumen las principales modificaciones que se han llevado a cabo en los archivos input y las diferencias en los archivos de salida. En el Anexo 2 se pueden consultar las partes de los archivos de entrada y de salida de mayor interés.

En cuanto a los archivos de entrada, el hecho de haber incluido el balance radioactivo en la ecuación de transporte reactivo del Ra ha implicado tener que modificar algunos de ellos que en la anterior ocasión no se alteraron. Ha sido necesario modificar el código Retraso con el fin de incorporar la generación y desintegración radioactivas. La manera elegida ha sido la simular la generación de isótopos haciéndola análoga a la disolución mineral y la desintegración como la precipitación mineral.

Para lograrlo, se han añadido en la base de datos *master25.dat* dos minerales ficticios, uno que genera Ra^{2+} (disolución) y otro que consume Ra^{2+} (precipitación).

En el archivo *kinetics.dat* se han introducido las tasas de precipitación y disolución de esos minerales. Estas tasas son, en realidad $\lambda_{224\text{Ra}}$ y P_0 respectivamente. Se indicó en este archivo, además, que la disolución no depende de la concentración de Ra para que el término de generación radioactiva se mantenga constante. Finalmente, se modificó el archivo *_che.inp* para incluir la nueva convención mineral definida.

En este mismo archivo de input para cada caso se han incorporado las condiciones iniciales y de contorno que permiten reproducir bien un avance de una IAS o el fenómeno opuesto. El formato es esencialmente el mismo que en el modelo de columna.

El resto de modificaciones efectuadas en los archivos input son idénticas al caso anterior, solo se cambiaron algunos valores en *_gen.inp* y *_gri.inp* para incorporar una dimensión espacial más, y en este último también para definir las propiedades iniciales de los nodos con arreglo a cada caso.

Al ejecutar el programa, se obtuvieron diversos archivos output, y en esta ocasión se utilizaron los siguientes:

- *_adx.dat* (x4) Contiene la composición química de la parte adsorbida al sedimento en cada nodo para diez pasos de tiempo. Cada paso de tiempo es 1/10 del tiempo de simulación total.

- **_spx.dat (x4)** Contiene la composición química del agua de cada nodo para los mismos diez pasos de tiempo.
- **_bal.dat** Contiene los balances de masa para cada elemento, así como el balance radioactivo de ^{224}Ra .

Se quisieron obtener, por un lado, gráficos de la evolución temporal de la concentración de Ra^{2+} y del resto de elementos disueltos en una sección y en un nodo en particular para cada uno de los dos casos simulados. También se quisieron gráficos comparativos de la evolución temporal de Ra en el nodo central considerando o no degradación y generación, así como un gráfico comparativo de la distribución vertical de ^{224}Ra en la sección central considerando o no el balance radioactivo. Para lograr estos gráficos bastó con importar directamente los archivos output de retraso desde una hoja de cálculo.

Por el otro lado, para mostrar y comparar la evolución de Ra^{2+} y Cl^- en todo el dominio se debían importar los archivos output de Retraso desde un visualizador de datos en 2D. Se creyó que el software Paraview era una buena opción para este fin. Al ser los archivos de salida de Retraso incompatibles con Paraview, se tuvieron que cambiar de formato previamente mediante una aplicación llamada R2VTK. Así se obtuvieron los gráficos de evolución de la concentración de Ra^{2+} y Cl^- (x, y) para diez pasos de tiempo y para cada caso.

Todo este procedimiento queda recogido en el siguiente cuadro de trabajo.

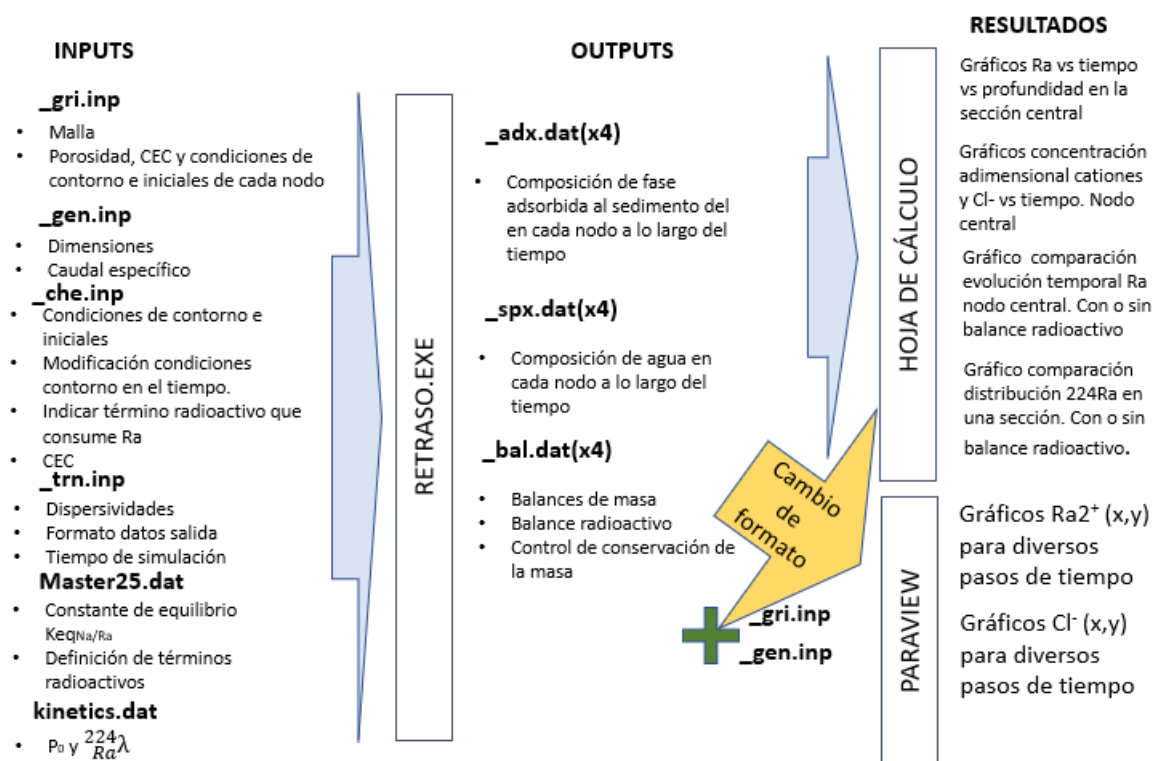


Figura 27: Cuadro resumen de la metodología utilizada para pasar del planteamiento matemático a la obtención de resultados mediante Retraso (Saaltink et al., 2004) y otras aplicaciones.

5.5 Resultados caso 1: Comportamiento del ^{224}Ra durante el avance de la IAS

En este apartado se muestran y discuten los resultados el caso 1. Para comentarlos, se ha creído conveniente dividir el dominio temporal en 6 estadios en función del suceso que tiene lugar durante un determinado intervalo en un punto de referencia. Éste es el nodo central, y se ha escogido porque en el momento inicial se halla en la zona 1, con abundante Ra-X_2 inicial e interesa estudiar la desadsorción de Ra .

Se comentará lo que sucede en cada estadio temporal y se aportará una explicación al respecto.

Intervalo temporal	Estadio	Suceso/s en nodo central
0 años	0	Situación inicial. Agua dulce.
0-10 años	1	Mezcla vertical
10-22 años	2	Llegada de frente dispersivo y advectivo con agua dulce
22-55 años	3	Circulación de agua dulce Inyección agua salada($t=44$ años)
55-66años	4	Llegada de frente dispersivo y advectivo con agua salada
88 años	5	Fin de la simulación

Tabla 17: División del dominio temporal en estadios. Caso 1.

5.5.1 Considerando generación y degradación radioactivas

5.5.1.1 Comparación de la evolución de espacial y temporal de la concentración de Cl^- y $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en el tiempo

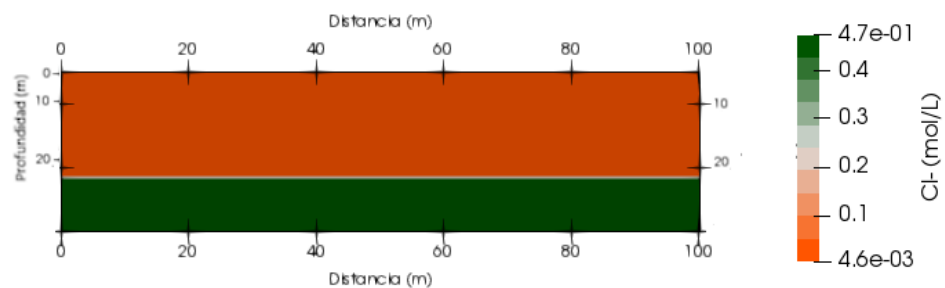
La comparación de la evolución temporal de la concentración de Cl^- con la del Ra^{2+} debe servir para ofrecer una primera evaluación cualitativa del efecto del intercambio catiónico en el transporte reactivo de Ra^{2+} en el caso simulado, ya que el Cl^- no se adsorbe.

Se ha escogido representar para tanto para Ra^{2+} como para Cl^- los instantes de tiempo $t=0$, $t=44$, $t=53$ y $t=88$ con la intención de ilustrar la situación inicial, los efectos en la concentración de ambos cationes de la mezcla vertical inicial y del avance de la IAS, así como la distribución final de concentraciones

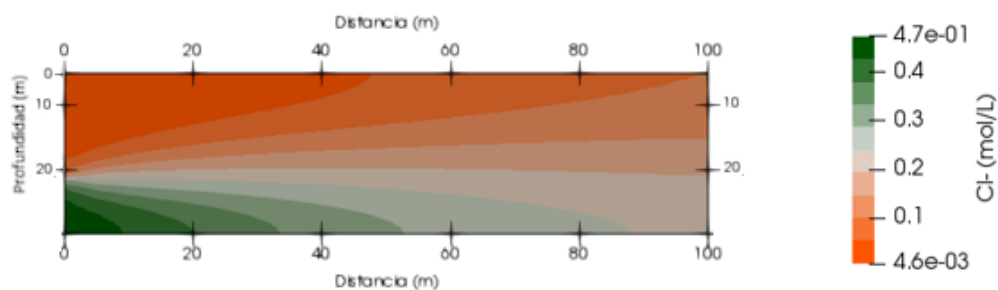
En primer lugar, se expondrán los resultados para el Cl^- , se comentarán y después se expondrán los del Ra^{2+} y se analizarán las diferencias.

Cl⁻

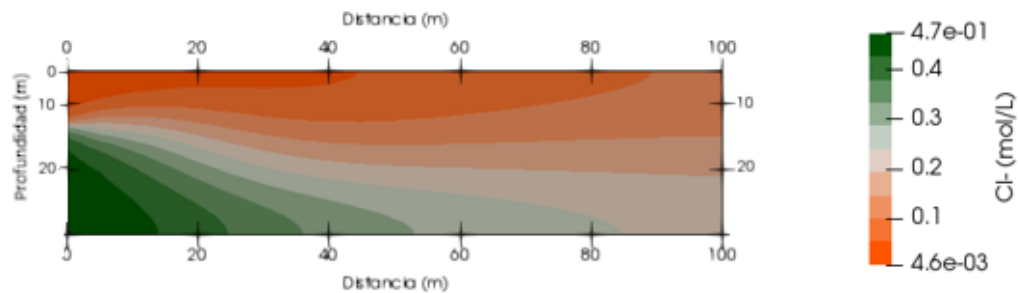
T=0



T=44 años.



T=53 años.



T=88 años.

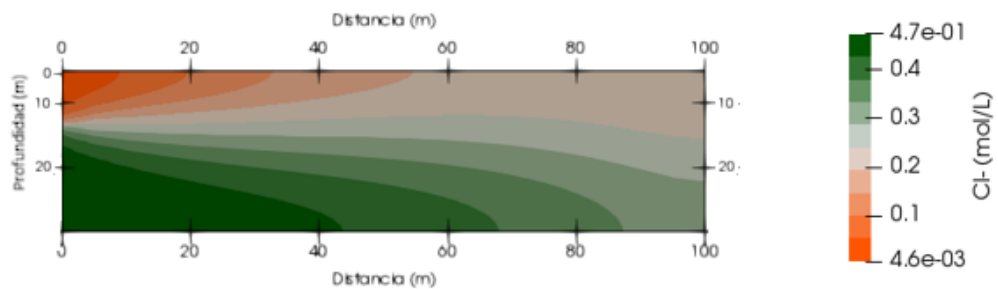
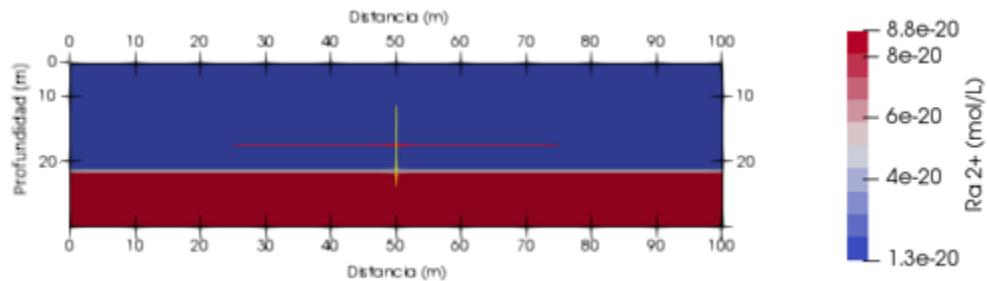


Figura 28: Evolución temporal de Cl⁻ en todo el dominio durante el avance de una Concentración IAS

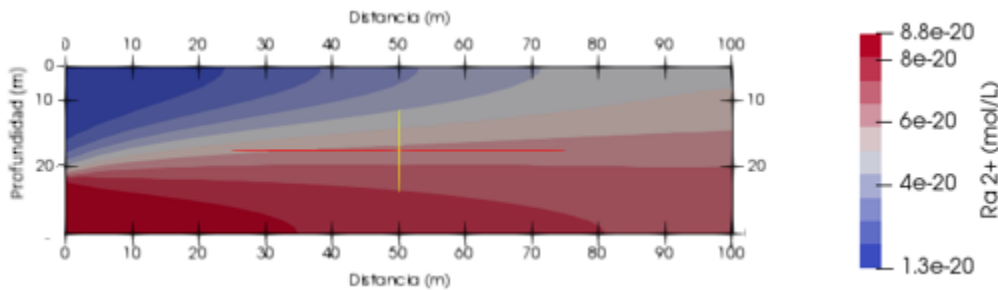
- Estadio 0 (gráfico 1, Figura 28): Zona 1 con concentración baja de Cl^- . Zona 2 con concentración alta de Cl^- .
- Estadios 1-3 (gráfico 2, Figura 28): Los procesos de mezcla vertical y de transporte másico han redistribuido las concentraciones de Cl^- de una forma similar a ambos lados de la interfaz de mezcla debido a la dilución de dos masas de agua de diferente salinidad. La interfaz de mezcla se mantiene horizontal, debido a la ausencia de intercambio catiónico.
- Estadio 4 (gráfico 3, Figura 28): Al iniciarse el avance de la intrusión de agua marina, los niveles de Cl^- se incrementan paulatinamente a lo largo del acuífero y la interfaz de mezcla se va desplazando hacia arriba.
- Estadio 5 (gráfico 4, Figura 28): Se tiende a un régimen estacionario, si bien aún se producen pequeñas variaciones en la concentración de Cl^- , especialmente en las inmediaciones del contorno de salida.

Ra^{2+}

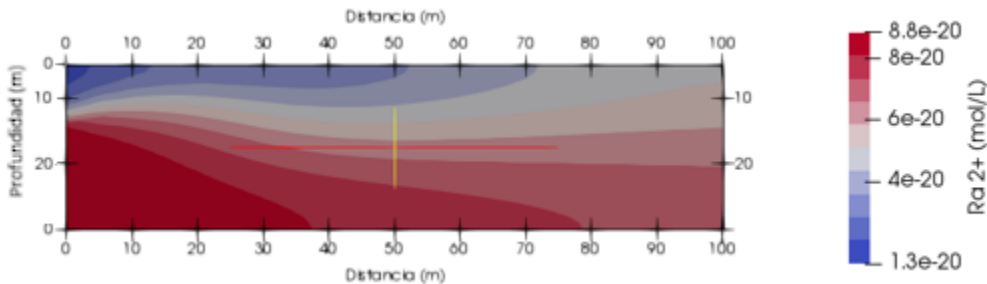
T=0 situación inicial



T=44 años



T=53 años.



T=88 años.

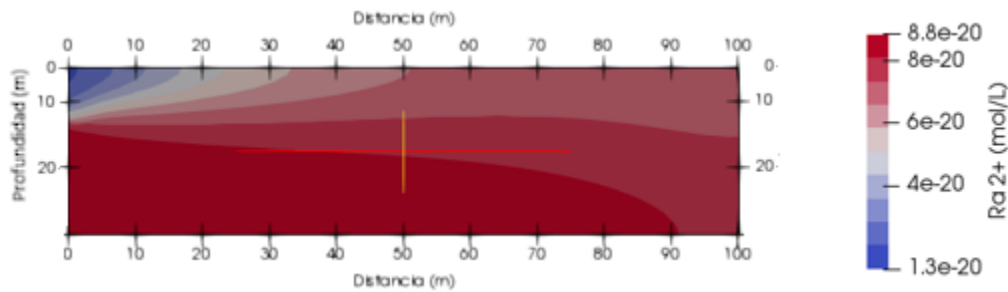


Figura 29: Evolución temporal de la concentración de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en todo el dominio durante el avance de una intrusión salina habiendo considerado que se da generación y degradación de Ra.

- Estado 0: Zona 1 con baja concentración de Ra^{2+} Zona 2 con elevada concentración de Ra^{2+} .
- Estados 1-3: Se producen cambios en las concentraciones ambos lados de la divisoria de zonas por efecto de la dilución entre aguas con distinta salinidad. No obstante, a diferencia de lo que ocurre con el Cl^- , la interfaz de mezcla ha tomado una forma cóncava y se ha desplazado hacia arriba. Esto sugiere que se ha producido intercambio catiónico y que ha predominado la desadsorción sobre la adsorción.
- Estado 4: El avance de la IAS causa un desplazamiento de la interfaz de mezcla hacia la superficie y un aumento de las concentraciones más brusco que en el caso del Cl^- . Esto indica una desadsorción adicional de Ra^{2+} .
- Estado 5: Se ha alcanzado un estado prácticamente estacionario a diferencia del Cl^- . A partir de la información de este gráfico no se puede establecer exactamente la causa.

Esta primera comparativa sirve para comprobar que el modelo funciona adecuadamente, y que un avance de la IAS causa desadsorción de Ra.

5.5.1.2 Evolución temporal de la concentración de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en la sección central del acuífero

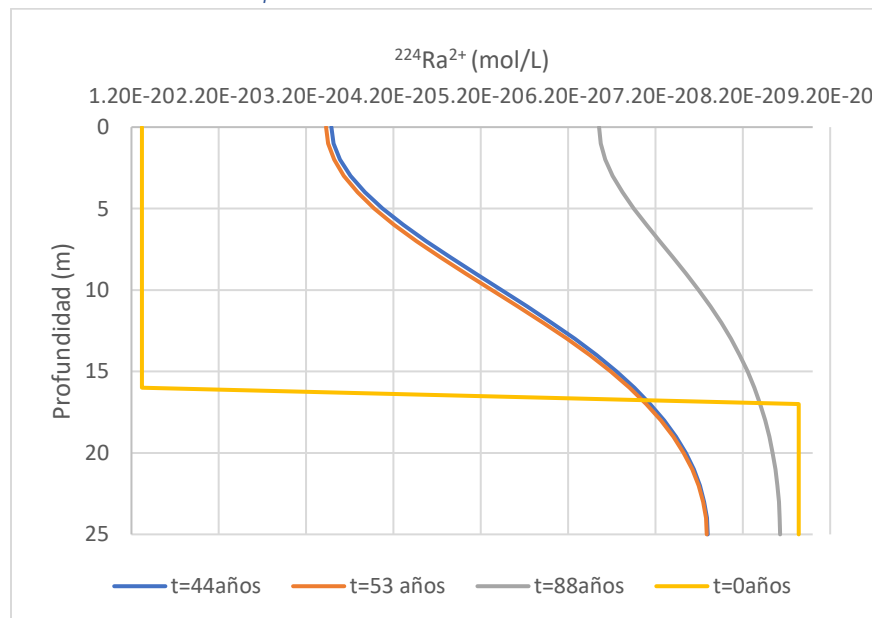


Figura 30: Evolución temporal de la concentración de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en la sección central del dominio durante el avance de una IAS

En la Figura 30 se ilustran los resultados de la Figura 29 para la sección central del acuífero con el objetivo de visualizar el comportamiento del Ra en ambas zonas.

Zona 1: El aumento rápido de las concentraciones durante los estadios 1-3 sugiere la acción combinada de dilución y desadsorción de Ra con predominio de la segunda. Entre los estadios 4 y 5, a pesar de que entra agua salada por el contorno izquierdo, las concentraciones aumentan más lentamente y ello apunta a una menor desadsorción de Ra, posiblemente debido a que el $Ra-X_2$ se está agotando.

Zona 2: Disminución de la concentración de Ra^{2+} durante los estadios 1-3, debida posiblemente a dilución y en menor medida a adsorción de Ra^{2+} . Entre los estadios 4-5 la concentración aumenta de nuevo, posiblemente por desadsorción del Ra que se hubiese adsorbido y dilución.

La Figura 30 permite visualizar con mayor claridad el predominio de la desadsorción con respecto a la adsorción que se da durante una IAS.

5.5.1.3 Comparación de la evolución temporal en el nodo central de las concentraciones adimensionales de los diferentes cationes y Cl^-

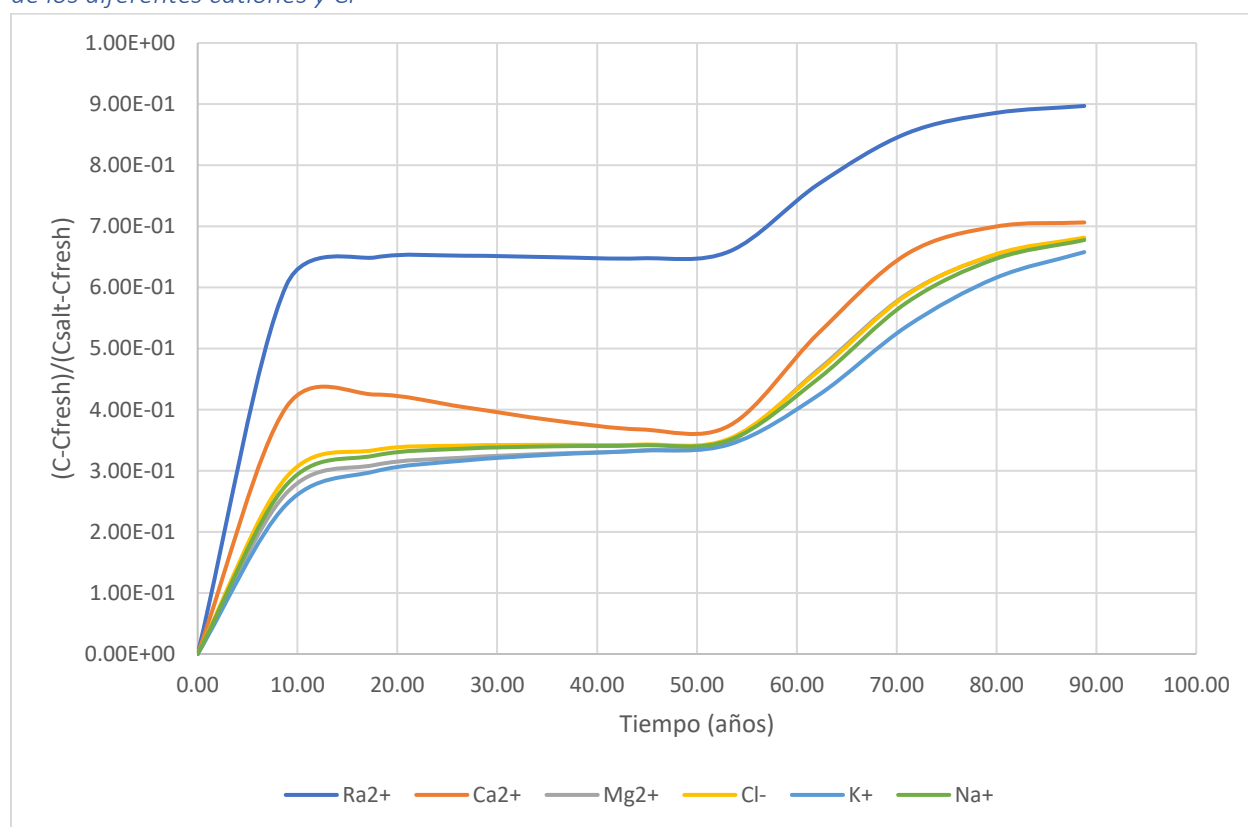


Figura 31: Evolución temporal de las concentraciones adimensionales de cationes y Cl^- en el nodo central durante un episodio de avance de una IAS.

En la Figura 31 se establece una comparativa del comportamiento del Ra^{2+} respecto a otros cationes y Cl^- a lo largo del tiempo en el nodo central del dominio. Para poder establecer comparativas con mayor facilidad, las concentraciones representadas se han adimensionalizado (C_{adim}) mediante la siguiente fórmula:

$$C_{adim} = \frac{C - C_{fresh}}{C_{salt} - C_{fresh}} \quad (43)$$

Dónde C es la concentración de cada catión en el instante de tiempo, C_{fresh} la concentración del catión en agua dulce (Tabla 15) y C_{salt} es la concentración del mismo en agua salada (Tabla 16).

Las diferencias del comportamiento del Ra^{2+} respecto al resto de iones son las siguientes en cada estadio:

- Estadio 0: Agua dulce. C_{fresh} para todos los iones.
- Estadio 1: Al mezclarse agua salada y dulce las concentraciones de todos los cationes aumentan rápidamente por dilución. Se produce, además, un potente intercambio catiónico, desadsorbiéndose proporcionalmente más Ca^{2+} y Ra^{2+} los cationes con mayor K_d inicial y adsorbiéndose el resto. La concentración de Ra^{2+} aumenta más, proporcionalmente. Esto se debe a que, al producirse mezcla vertical con agua salina, hay una gran cantidad de cationes disponibles para intercambiar con $Ra-X_2$ y al ser mucho más pequeña la concentración de Ra^{2+} inicial, los cambios en las concentraciones de Ra^{2+} son proporcionalmente más significativos.
- Estadios 2-3: La concentración adimensional de Ra^{2+} permanece constante. Esto puede tener dos explicaciones. La primera es que la salinidad del frente de agua dulce no es suficiente para desadsorber mucho más Ra^{2+} . Sin embargo, durante este período el Ca^{2+} disminuye a la vez que lo hace el $Ca-X_2$, lo que sugiere que tras alcanzarse una desorción máxima el Ca^{2+} que se libera del sedimento no es suficiente como para compensar el efecto de la dilución con un agua pobre en Ca^{2+} .

Esto último abre y refuerza una segunda posibilidad. Al haber incorporado el balance radioactivo en la ecuación de transporte reactivo de Ra, y debido a la corta vida del ^{224}Ra es posible que cualquier variación negativa en la masa total de Ra en un nodo sea repuesta inmediatamente por generación radioactiva. Es posible que el Ra se desadsorba como el Ca y que la generación radioactiva evite una caída transitoria de las concentraciones de Ra^{2+} como la que sucede para el Ca^{2+} . Esta hipótesis se esclarecerá en el apartado 5.5.2 donde se analiza el efecto de la generación y degradación en el comportamiento de Ra durante un avance de la IAS.

- Estadio 4: Se produce el contacto progresivo entre esta agua salina y el nodo central, hecho que hace aumentar las concentraciones de todos los solutos de forma proporcionalmente similar. En esta ocasión el comportamiento de Ra y Ca respecto del resto de cationes no es tan diferenciado porque ya se habían desadsorbido anteriormente y por lo tanto queda menos proporción adsorbida para intercambiar.
- Estadio 5: El Ca^{2+} llega a un régimen estacionario y poco después lo hace el Ra^{2+} mientras que el resto de concentraciones de cationes siguen aumentando lentamente lo que sugiere que aún se produce intercambio catiónico entre estos elementos.

Del análisis de las figuras 29 a 31 se extraen las siguientes conclusiones acerca de cómo se comporta el Ra durante una IAS si se considera el efecto de la generación y degradación:

1. Si se parte de una situación inicial en la que el Ra^{2+} se halla adsorbido al sedimento y éste entra en contacto con agua salina, los cationes disueltos en ésta y en especial el Na^+ desadsorben rápidamente el Ra.

- Al romperse el equilibrio inicial, al haber tanta diferencia entre el Ra^{2+} disuelto inicial en ambas masas de agua y al partirse de una concentración de Ra^{2+} muy baja, los incrementos de Ra^{2+} son proporcionalmente mucho mayores que para el resto de elementos estudiados.
- Al haberse incorporado generación y degradación de Ra, es posible que cualquier variación en la masa total de Ra se vea compensada de forma inmediata debido a la corta vida del ^{224}Ra y a que existe una fuente de ^{224}Ra supuesta constante.
- El comportamiento de Ra y Ca en lo que se refiere a desadsorción es aparentemente similar. No obstante, la generación y degradación radioactivas podrían influenciar el verdadero comportamiento en la desadsorción del Ra y no se puede establecer qué elemento es más selectivo que el otro a la hora de intercambiarse. Para resolver esta incógnita se deberá estudiar el mismo caso sin considerar el balance radioactivo (Apartado 5.5.2).
- El avance de un frente salino lleva a una desadsorción adicional de Ra^{2+} , alcanzándose el régimen estacionario antes que para otros elementos ya que se hubo desadsorbido parte del $Ra-X_2$ durante la mezcla inicial. En concreto, interesa el hecho de que haya un factor de retardo entre Ra^{2+} y Cl^- , ya que éste último al igual que muchos nutrientes como el NO_4^- o PO_4^- no se ve afectado por el intercambio catiónico. Este factor de retardo podría utilizarse para anticipar descargas de nutrientes al mar en épocas de avance de una IAS.
- En una situación de avance de la IAS las concentraciones de Ra^{2+} aumentan en una proporción mucho mayor a las del resto de cationes y Cl^- .
Suponer que el Ra^{2+} se desadsorbe como cualquier otro catión y que por lo tanto su concentración es representativa del porcentaje de agua dulce y salada de la descarga es un error. Tal y como se aprecia en la Figura 31, si se tomase una medida de Ra^{2+} en cada instante de tiempo, ésta indicaría un porcentaje de descarga de agua salada superior al que se da realmente, indicado por la concentración de Cl^- si se supone éste conservativo. Los nutrientes como nitratos y fosfatos se transportan en agua dulce y si se calcula la diferencia entre agua dulce según Ra^{2+} o según Cl^- para los valores de la Figura 31 en cada instante de tiempo se obtiene el error de sobreestimación de agua dulce y de nutrientes en el nodo central en cada momento (Tabla 18).

Tiempo (años)		0	9	18	27	36	44	53	62	71	80	89
Medida de Ra^{2+}	% Dulce	100%	40%	35%	35%	35%	35%	34%	23%	15%	11%	10%
	% Salada	0%	60%	65%	65%	65%	65%	66%	77%	85%	89%	90%
Cloro- Nutrientes	%Dulce	100%	71%	67%	66%	66%	66%	65%	54%	41%	35%	32%
	%Salada	0%	29%	33%	34%	34%	34%	35%	46%	59%	65%	68%
Diferencia agua dulce			31%	32%	31%	31%	30%	31%	31%	26%	23%	22%

Tabla 18: Error por sobreestimación de agua dulce en la DAS usando $^{224}Ra^{2+}$

5.5.2 Efectos de la degradación y generación radioactivas

Los resultados mostrados y comentados en este apartado se obtienen repitiendo el modelo anterior sin incluir el balance radioactivo en las ecuaciones de transporte reactivo.

Efectos en la distribución vertical final de ^{224}Ra en la sección central.

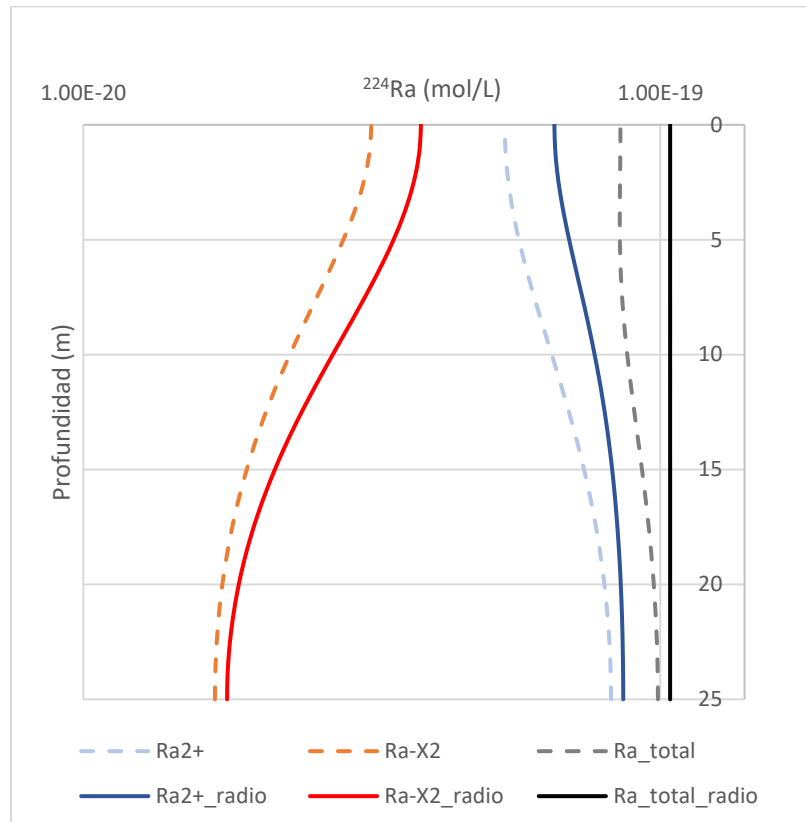


Figura 32: Distribución de ^{224}Ra en la sección central durante el avance de una IAS considerando o no degradación y generación radioactivas. $T=88$ años. Las líneas discontinuas representan los resultados sin generación/degradación.

La primera diferencia que se puede apreciar entre ambas situaciones es que al eliminar la generación y degradación se produce una bajada en las concentraciones disueltas (Ra^{2+}) y adsorbidas (Ra-X_2). Además de una disminución en masa total de Ra en esta sección para el instante de tiempo considerado.

Esto confirma la hipótesis supuesta en el apartado anterior de que al considerar generación y degradación se compensa de forma inmediata cualquier variación en la masa de Ra en un nodo. Este efecto se aprecia especialmente en la zona 1, en la que se ha perdido más masa de Ra que ha sido repuesto de forma inmediata por generación radioactiva.

Efectos en la evolución temporal de ^{224}Ra en el nodo central.

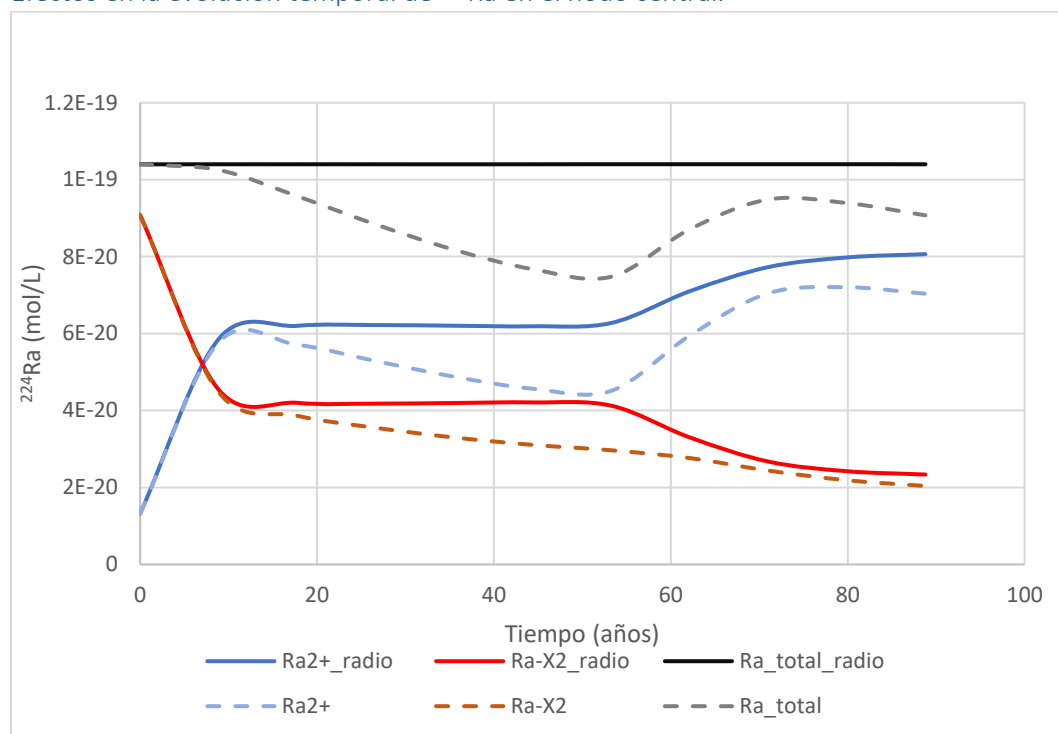


Figura 33: Evolución temporal de ^{224}Ra en el nodo central durante el avance de una IAS considerando o no generación y degradación. Las líneas discontinuas representan los resultados obtenidos sin considerar generación/degradación.

Lo que se puede observar en la Figura 33 confirma la hipótesis planteada en el apartado 5.5.1.3.

Las conclusiones que se extraen acerca del efecto del balance radioactivo en el comportamiento de Ra^{2+} en cada estadio son las siguientes

- Estadio 1: Hasta este momento la incidencia de la generación o degradación en el nodo considerado es nula.
- Estadio 2-3: Se sigue desadsorbiendo Ra tal y como pone de manifiesto el descenso en la concentración de Ra-X₂ si no se considera el balance radioactivo. Durante esta desadsorción no se libera Ra^{2+} suficiente como para compensar los efectos de la dilución con agua dulce y consecuentemente se pierde masa de Ra en este nodo. En el modelo con balance radioactivo se mantiene constante la concentración de Ra^{2+} porque se genera Ra de forma instantánea ($t_{1/2}^{224}\text{Ra} \ll \text{dominio temporal modelo}$) para compensar las pérdidas de masa en el nodo.
- Estadios 4-5: Aumento de la concentración de Ra^{2+} muy superior, proporcionalmente, a la disminución del Ra-X₂. Esto indica que sólo una fracción minoritaria de este Ra^{2+} procede de la desadsorción mientras que el resto viene transportado en el agua salina. Ello hace aumentar la masa total de Ra en el nodo y por esto el efecto de la generación radioactiva no es tan notorio en este tramo.

5.5.3 Conclusiones

A partir de la combinación de las conclusiones de los análisis llevados a cabo en los apartados 5.5.1 y 5.5.2 se pueden extraer conclusiones generales acerca de cómo se desadsorbe el Ra durante un episodio de avance de una IAS.

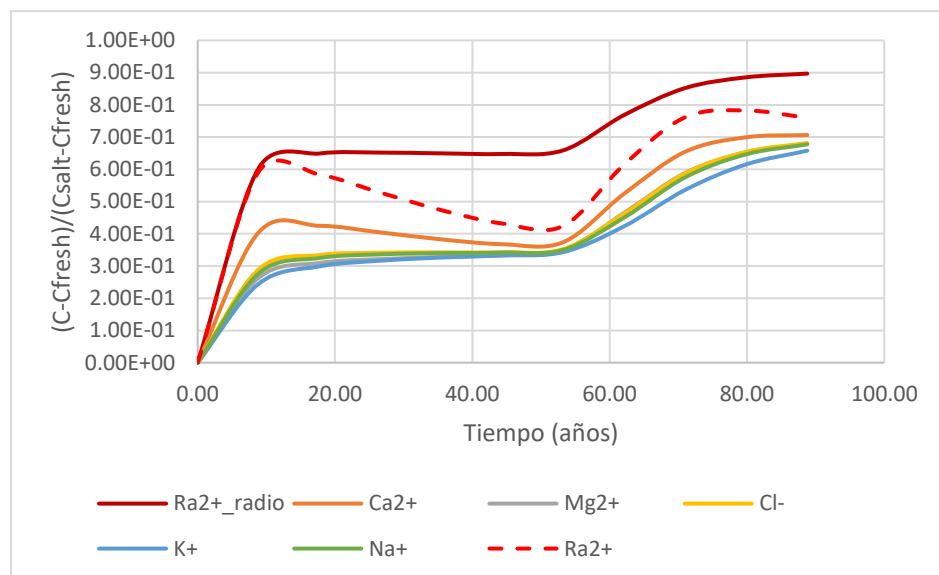


Figura 34: Concentraciones adimensionales vs tiempo durante el avance de la intrusión salina y efectos generación/degradación de ^{224}Ra . Nodo central

En la Figura 34 se han representado las concentraciones adimensionales mostradas en la Figura 31 y se ha añadido la evolución de la concentración de temporal de Ra^{2+} sin considerar el balance radioactivo. Esta representación es posible porque el Ra^{2+} supone una porción minoritaria de los cationes en solución y por ello las variaciones en su concentración apenas tienen efecto en la desadsorción del resto de cationes. En la Figura 34 se plasman las conclusiones a las que se habían llegado en el análisis llevado a cabo hasta ahora:

1. Durante la mezcla vertical de aguas las concentraciones aumentan sobre todo por desadsorción de Ra y en menor medida por dilución de agua salada en dulce. El efecto de la generación y degradación durante esta primera mezcla es inapreciable.
2. Una vez alcanzada una concentración máxima, la generación radioactiva evita una caída de las concentraciones de Ra^{2+} por dilución con agua dulce procedente del contorno.
3. La generación de Ra^{2+} contribuye a un mayor efecto del intercambio catiónico durante el avance de la IAS; se desadsorbe más Ra y se alcanzan concentraciones de Ra^{2+} mayores de las que se darían sin ésta.
4. El Ra^{2+} y el Ca^{2+} se desadsorben de forma similar ante un aumento de la salinidad causado por un avance de la IAS. La diferencia en su comportamiento se debe al efecto de la generación radioactiva, la cual hace que los niveles de Ra^{2+} se sitúen por encima de lo que le corresponderían.
5. El Ra^{2+} se desadsorbe proporcionalmente más rápido que el resto de cationes de su entorno.
6. Las concentraciones de Ra^{2+} son siempre proporcionalmente más elevadas que las de Cl^- para una misma mezcla de aguas. Por ello, suponer que el Ra^{2+} se desadsorbe como cualquiera de los otros

caciones estudiados durante un avance de la IAS y usar medidas de éste para estimar directamente la descarga de nutrientes conlleva un notable error por sobreestimación (Tabla 18).

5.6 Resultados caso 2: Comportamiento del ^{224}Ra durante un retroceso de la IAS

Se seguirá el mismo procedimiento utilizado en el caso 1 para comentar las distintas figuras de resultados. En esta ocasión solo varían los sucesos que tienen lugar en el nodo central en cada instante de tiempo (Tabla 19).

Intervalo temporal	Estadio	Suceso/s en nodo central
0 años	0	Situación inicial
0-10 años	1	Mezcla vertical
10-22 años	2	Llegada de frente dispersivo y advectivo con agua salada
22-55 años	3	Circulación de agua salada Inyección agua dulce(t=44años)
55-66años	4	Llegada de frente dispersivo y advectivo con agua dulce
88 años	5	Fin de la simulación

Tabla 19: División del dominio temporal en estadios. Caso 2.

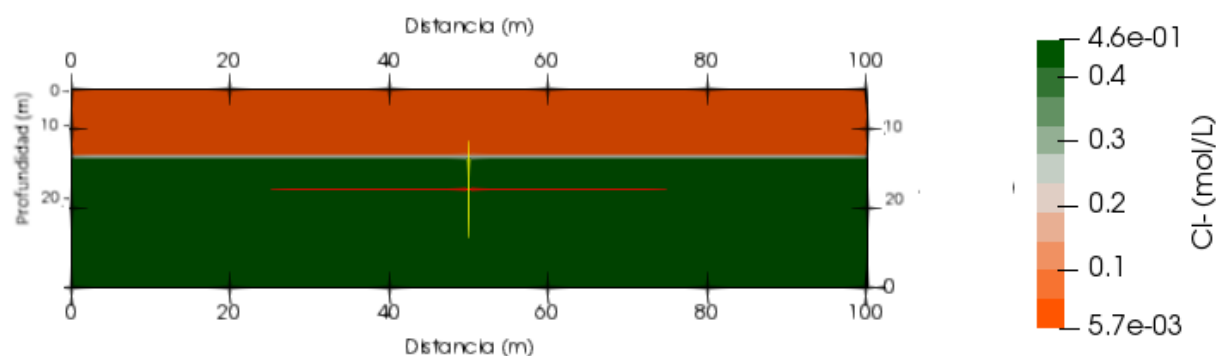
5.6.1 Considerando generación y degradación radioactivas

5.6.1.1 Comparación de la evolución de espacial y temporal de la concentración de Cl^- y $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en el tiempo

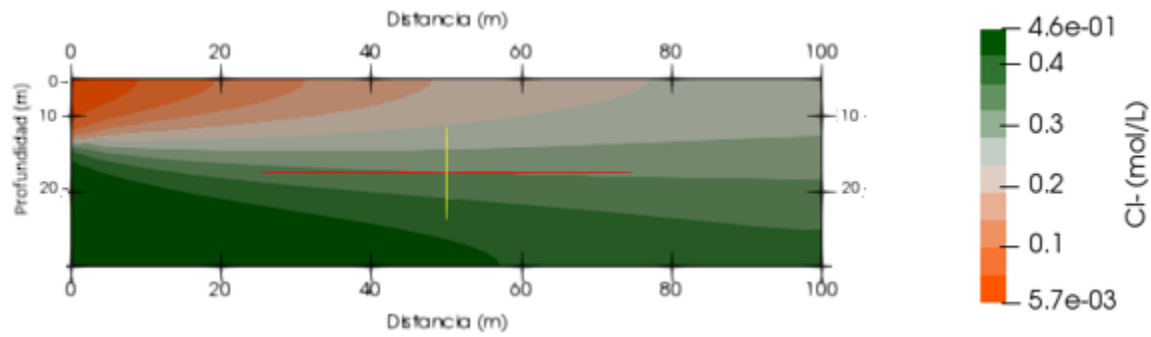
El procedimiento utilizado para esta nueva comparación y los pasos de tiempo representados en las figuras son los mismos que ya se usaron en el apartado 5.5.1.

Cl^-

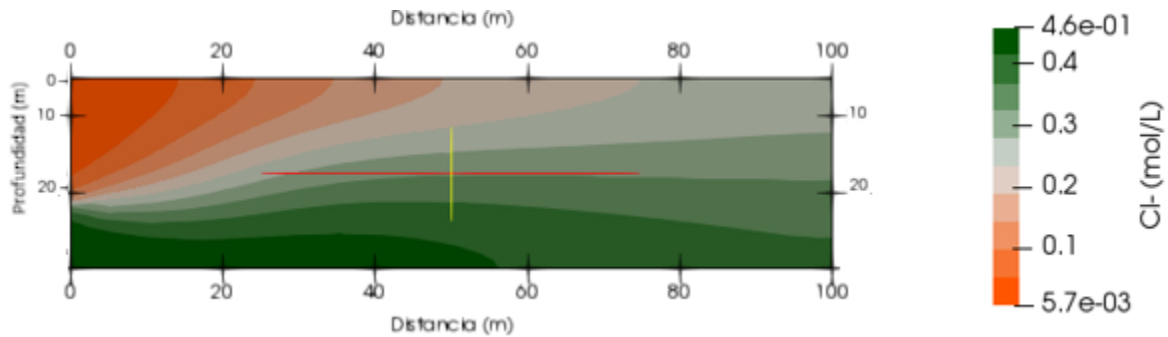
T=0



T=44 años.



T=53 años.



T=88 años.

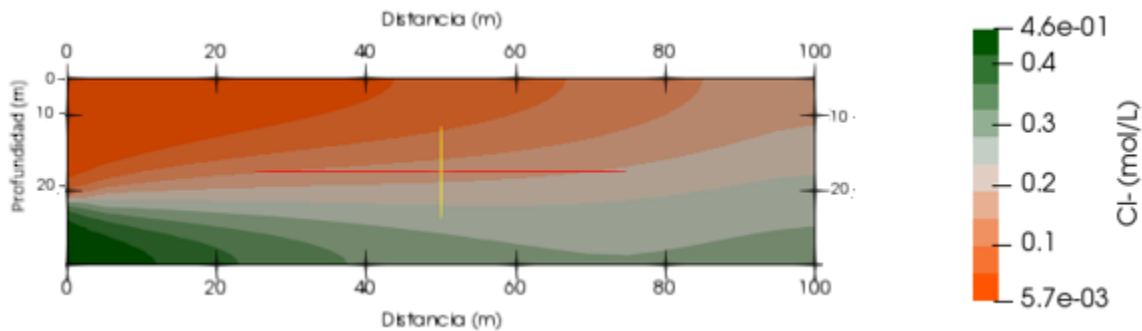
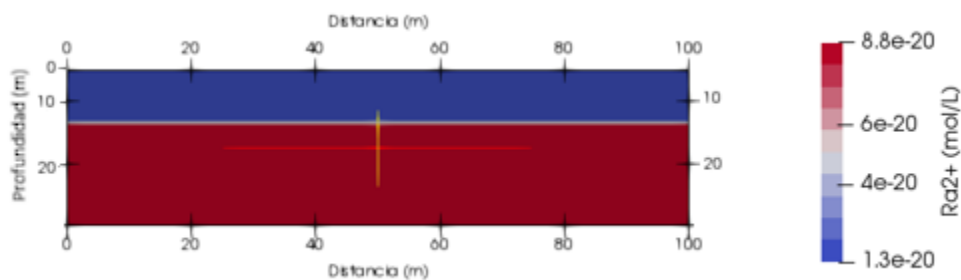


Figura 35: Evolución temporal de la concentración de Cl^- en el dominio durante el retroceso de una IAS.

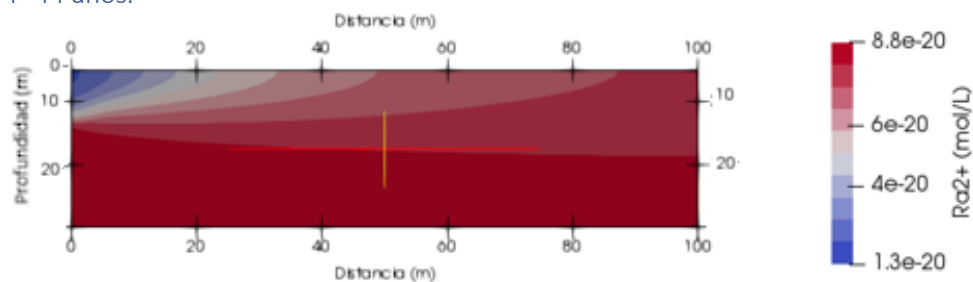
- Estadio 0 (gráfico 1, Figura 35): Zona 1 con concentración baja de Cl^- . Zona 2 con concentración alta de Cl^-
- Estadios 1-3 (gráfico 2, Figura 35): Situación similar al caso 1 (Figura 28). La interfaz de mezcla se mantiene horizontal, debido a la ausencia de intercambio catiónico.
- Estadio 4 (gráfico 3, Figura 35): Con el retroceso de la IAS, los niveles de Cl^- disminuyen progresivamente a lo largo del acuífero y la interfaz de mezcla se va desplazando hacia abajo.
- Estadio 5 (gráfico 4, Figura 35): Se tiende a un régimen estacionario, si bien aún se producen variaciones apreciables en la concentración de Cl^- , especialmente cerca del contorno de salida

Ra^{2+}

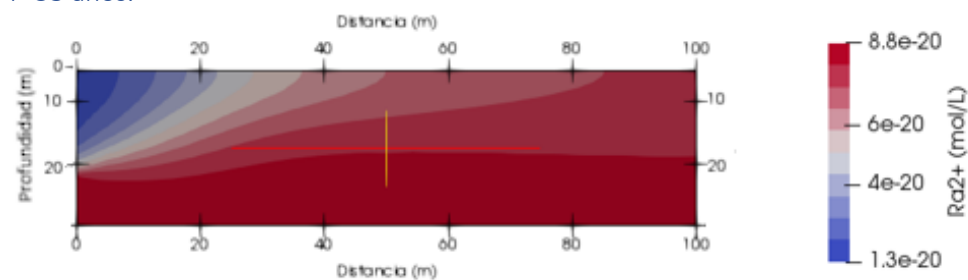
T=0



T=44 años.



T=53 años.



T=88 años.

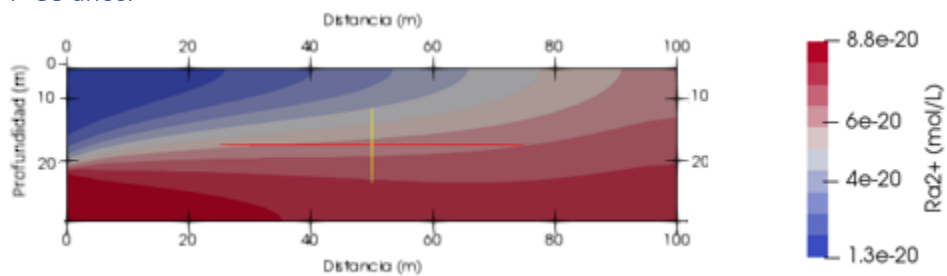


Figura 36: Evolución temporal de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en todo el dominio durante el retroceso de una IAS considerando generación y degradación radioactivas

- Estadio 0: Zona 1 con una concentración baja de Ra^{2+} . Zona 2 con concentración elevada de Ra^{2+}
- Estadio 1-3: Se desadsorbe gran parte del Ra adsorbido en la zona 2 y se produce un incremento generalizado de las concentraciones de Ra^{2+} en gran parte del dominio. Mientras que para el caso del Cl^- la interfaz de mezcla permanece horizontal durante este periodo de tiempo, para el Ra^{2+} toma una forma convexa y se desplaza hacia arriba, hecho que pone de manifiesto la ocurrencia de reacciones de intercambio catiónico y la prevalencia de la desadsorción sobre la adsorción.
- Estadio 4: La interfaz de mezcla se desplaza hacia arriba más rápido que en el caso del Cl^- y se aprecia una disminución de las concentraciones de Ra^{2+} en gran parte del contorno. Aparentemente, la adsorción de Ra se acelera.
- Estadio 5: Las concentraciones de Ra^{2+} han disminuido en gran parte del dominio. Se llega a una situación similar a la que se alcanzó al final de la primera mezcla en el modelo anterior (gráfico 4, Figura 29). Sin embargo, en aquella situación se alcanzó régimen estacionario mientras que en ésta se tiende a la estacionalidad, aunque aún se producen variaciones en las concentraciones de Ra^{2+} , sobre todo cerca del contorno de salida. Esta diferencia sugiere que los procesos de adsorción de Ra^{2+} asociados a un retroceso de la IAS se prolongan más en el tiempo que los procesos de desadsorción que se dan durante un avance de la IAS.

Esta comparativa verifica que este modelo también funciona correctamente, y señala que un retroceso de la IAS causa adsorción de Ra.

5.6.1.2 Evolución temporal de $^{224}Ra^{2+}$ en la sección central

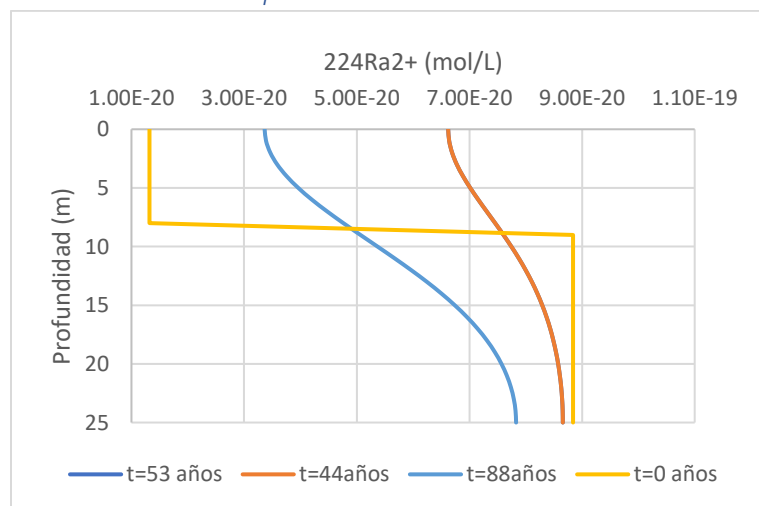


Figura 37: Evolución temporal de la concentración de $^{224}Ra^{2+}$ en la sección central en un episodio de retroceso de la IAS

La Figura 37 ofrece más información sobre el comportamiento de ^{224}Ra en cada zona durante un retroceso de la IAS.

Zona 1: Entre los estadios 1-3 la concentración de Ra^{2+} aumenta mucho y tiende al valor del agua salina. Esto sugiere que se está produciendo desadsorción y dilución con agua salina durante este intervalo de tiempo. Durante los estadios 4 y 5 la concentración de Ra^{2+} se reduce rápidamente y se aproxima a los valores iniciales, lo que indica que se está adsorbiendo Ra y que se está produciendo mezcla de agua dulce y salada.

Zona 2: Durante los estadios 1-3, en profundidad las disminuciones de concentración son leves mientras que en el tramo central son más considerables, lo que indica que se está produciendo una mayor adsorción en el tramo medio. En los estadios 4 y 5 las concentraciones de Ra^{2+} disminuyen más rápidamente lo que indica un aumento en la desadsorción de Ra.

Estas observaciones refuerzan lo que se había apuntado en el apartado anterior, que durante el retroceso de una IAS las reacciones de intercambio catiónico se prolongan más en el tiempo y la adsorción de Ra lleva más tiempo para completarse.

5.6.1.3 Comparación de la evolución de concentraciones adimensionales de cationes en el nodo central

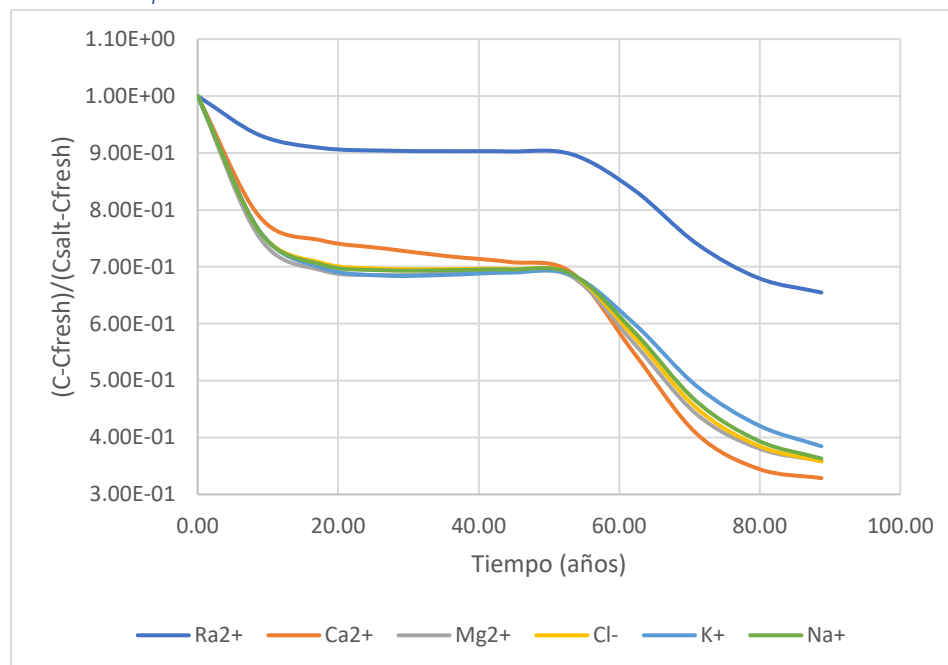


Figura 38: Evolución temporal de las concentraciones adimensionales de cationes y Cl^- en el nodo central en un episodio de retroceso de una IAS. Las concentraciones representadas se han adimensionalizado aplicando en cada ion la ecuación 43.

Las diferencias del comportamiento del Ra^{2+} durante el retroceso de una IAS respecto al resto de iones son las siguientes en cada estadio:

- Estadio 0: Agua salada. C_{salt} para todos los iones.
- Estadio 1: Como en el nodo estudiado se parte de una elevada salinidad inicial, al entrar en contacto el agua inicial del nodo con el agua dulce las concentraciones de los diferentes cationes disminuyen fundamentalmente por dilución. En la situación inicial, hay una gran concentración de Na-X y K-X y la entrada de agua dulce desde arriba propicia el intercambio de los Mg^{2+} , K^+ y Mg^{2+} disueltos en ésta con el Na-X. Por ello se adsorben Mg, Ca y K y la concentración de estos elementos en disolución baja bastante. En cuanto al Na^+ liberado, no es suficiente para elevar o mantener las concentraciones de Na^+ debido a la dilución causada por la entrada de agua dulce, muy pobre en este ion.

En esta primera etapa el Ca^{2+} y Ra^{2+} compiten menos por puestos intercambiables, ya que poseen menos afinidad por el Na adsorbido que otros cationes. Por ello sus concentraciones disminuyen menos ya que ven afectados por dilución, pero se adsorben poco. El Ra^{2+} disminuye

proporcionalmente menos que Ca^{2+} bien porque la desproporción en las concentraciones entre ambas aguas es mayor o bien porque es más selectivo que Ca^{2+} a la hora de intercambiarse.

- Estadios 2-3: Llega el pulso de agua salada al nodo central y esto compensa los efectos de la mezcla inicial de aguas, favoreciendo el que se alcance un régimen estacionario para los diversos cationes, Cl^- y también Ra^{2+} pero no para el Ca^{2+} cuya concentración sigue bajando. Una vez más esta diferencia aparente de comportamiento entre Ra y Ca puede deberse a los efectos de la generación y degradación de Ra, por lo que en el apartado 5.6.2 se examinarán dichos efectos.
- Estadio 4: Durante la primera mezcla se liberó parte del Na-X y la proporción de Mg- X_2 respecto al CEC total se incrementó. Esto propicia que, en este nuevo proceso de mezcla, que se prolonga hasta el fin de la simulación, el Ra^{2+} se adsorba con mayor facilidad, ya que posee mayor afinidad para intercambiarse con cationes divalentes que con Na^+ . Debido al efecto combinado de la adsorción y la dilución en agua dulce, las concentraciones de Ra^{2+} disminuyen más que durante la primera mezcla.
- Estadio 5: No se llega a una situación estacionaria para el Ra^{2+} , lo que sugiere que durante un retroceso de la intrusión salina las reacciones de intercambio catiónico se prolongan más en el tiempo y por ello la adsorción de Ra^{2+} lleva más tiempo hasta completarse en comparación con la desadsorción. La tendencia que se aprecia, sin embargo, sugiere que se alcanzará un régimen estacionario antes para K, Mg, Na y Cl que para Ca y Ra.

Del análisis de la información de las figuras 36-38 se desprenden las siguientes conclusiones preliminares acerca del comportamiento del Ra durante un retroceso de la IAS:

1. En una primera mezcla el Ra^{2+} no compite eficientemente con el resto de cationes en la desadsorción del Na-X. Por esta razón, se adsorbe muy poco Ra^{2+} en comparación al resto de cationes, y la caída en la concentración de Ra^{2+} es menor.

2. No se puede saber sin analizar el efecto de la generación y degradación si el hecho de que se alcance un régimen estacionario después de la primera mezcla se debe a un cese de la adsorción de Ra o a una reposición de masa de Ra por generación radioactiva.

3. Tras la primera mezcla y el avance del frente de agua dulce una porción significativa del Na-X se ha desadsorbido y ha sido sustituida por Mg- X_2 . Al retirarse la IAS, el Ra^{2+} compite mejor con otros cationes para sustituir los cationes divalentes adsorbidos, con los que posee mayor afinidad de intercambio catiónico. En estas circunstancias el Ra se adsorbe mucho más que cuando el sedimento posee una gran concentración de Na-X.

3. Sorprende la diferencia aparente entre la adsorción de Ra^{2+} y la de Ca^{2+} , que a priori debería ser similar, ante la llegada de un frente de agua dulce. Una vez más, se debe analizar el efecto de la generación radioactiva para esclarecer si la caída menor de las concentraciones de Ra^{2+} respecto a Ca^{2+} se debe al efecto de la generación radioactiva de Ra^{2+} .

4. Al contrario que en el caso 1, en esta ocasión el Ra no llega a un segundo régimen estacionario para el tiempo simulado, si bien la tendencia indica que éste se alcanzaría para un tiempo posterior que para el resto de elementos. Se puede inferir que el proceso de adsorción de Ra^{2+} se prolonga más en el tiempo que el de desadsorción.

5. Al igual que sucedía en la desadsorción durante el avance de la IAS, el Ra tampoco se adsorbe de una forma similar al resto de cationes ni al Cl^- y las concentraciones de Ra^{2+} son siempre proporcionalmente superiores a los de éstos para una mezcla de aguas dada. Esto conlleva, en esta ocasión, de nuevo un error por subestimación del porcentaje real de agua dulce al usar mediciones del Ra^{2+} si no se tiene en cuenta el comportamiento diferenciado de este elemento (Tabla 20).

Tiempo(años)		0	9	18	27	36	44	53	62	71	80
Medida de Ra	% Dulce	0%	7%	9%	10%	10%	10%	10%	17%	26%	32%
	% Salada	100%	93%	91%	90%	90%	90%	90%	83%	74%	68%
Cloro- Nutrientes	%Dulce	0%	24%	29%	30%	30%	30%	31%	42%	55%	62%
	%Salada	100%	76%	71%	70%	70%	70%	69%	58%	45%	38%
	Diferencia	0%	-17%	-20%	-21%	-21%	-21%	-21%	-26%	-29%	-29%

Tabla 20: Errores por subestimación en el porcentaje de agua dulce usando mediciones directas de Ra^{2+} en el nodo central durante el retroceso de una IAS.

5.6.2 Efectos de la generación y degradación radioactivas

Concentraciones de ^{224}Ra en la sección central para $t=88$ años.

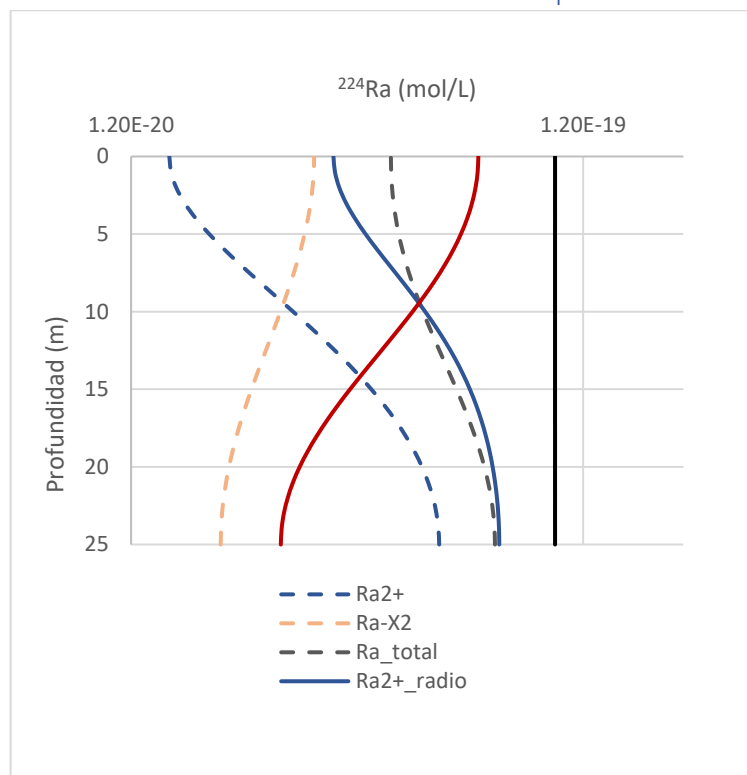


Figura 39: Distribución vertical de la concentración de ^{224}Ra en la sección vertical para $t=88$ años. Diferencias al considerar o no generación y degradación radioactivas.

De la observación de la Figura 39 se desprenden conclusiones muy similares a las que se obtuvieron a partir de la observación de la Figura 32.

En la sección e instante de tiempo considerados se ha producido una pérdida de masa generalizada de Ra en toda la sección. Esta pérdida es más acusada que en el caso de la Figura 32 debido a que en este caso

se ha producido mezcla con una mayor proporción de agua dulce durante un periodo de tiempo más prolongado, por lo que mucho Ra ha sido desplazado de los nodos de la sección. La caída de las concentraciones lleva a un mayor efecto de la generación de Ra para mantener la masa total de Ra constante.

Evolución temporal de la concentración de ^{224}Ra en el nodo central con y sin balance radioactivo.

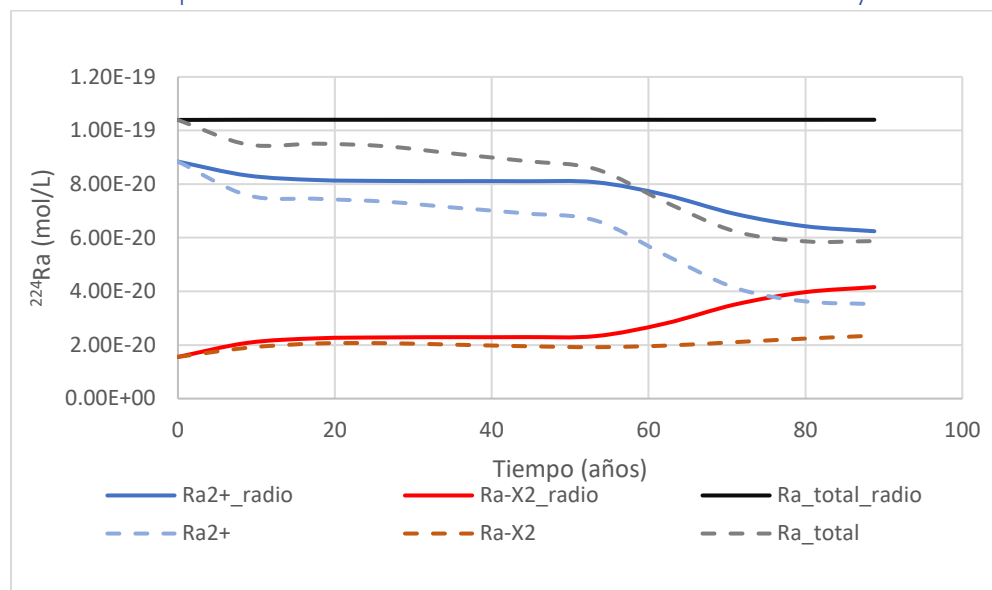


Figura 40: Evolución temporal de la concentración de ^{224}Ra en el nodo central durante el retroceso de una IAS. Diferencias al tener en cuenta degradación y generación radioactivas o no.

La información que muestra la Figura 40 esclarece en parte las dudas que surgían respecto al comportamiento del Ra durante el retroceso de una IAS planteadas en el apartado anterior.

Las conclusiones que se extraen sobre el efecto del balance radioactivo en el comportamiento de Ra^{2+} en cada estadio son las siguientes:

- Estadio 1: Se aprecia una caída más acusada en las concentraciones de Ra^{2+} y una subida de la concentración de Ra-X_2 similar cuando no se consideran los efectos de la generación y degradación. Esto confirma que durante esta primera mezcla las bajadas de Ra^{2+} se deben fundamentalmente a dilución.
- Estadio 2-3: La adsorción se detiene se considere o no el balance radioactivo. Las caídas de las concentraciones de Ra^{2+} se deben, por lo tanto, a la dilución con el agua dulce que hay por encima. Al incorporar el balance radioactivo, estas pérdidas de Ra^{2+} se ven compensadas por la generación radioactiva de Ra.
- Estadios 4-5: la adsorción aumenta en ambos modelos (Figura 40) si bien lo hace mucho más cuando hay generación y degradación. Esto se debe a que por efectos de la generación radioactiva los niveles de Ra^{2+} se mantuvieron más elevados y esto favorece la competición del Ra con otros cationes por puestos intercambiables.

A su vez, la concentración de Ra^{2+} cuando hay generación y degradación decrece menos que en el caso contrario a pesar de que se da un intercambio catiónico más intenso y hay una mayor adsorción. Esto se debe de nuevo a que en este nodo se va generando toda la masa de Ra que se ha movilizado hacia otros puntos del acuífero.

Todo ello pone de manifiesto la suma importancia de la generación y degradación radioactivas en el comportamiento de Ra^{2+} durante el retroceso de una IAS; la generación y degradación de Ra mantienen la masa de Ra constante y ello en una zona en la que se está adsorbiendo Ra^{2+} se traduce en una aportación de Ra^{2+} que favorece a la vez la adsorción y una conservación relativa de las concentraciones de Ra^{2+} .

5.6.3 Conclusiones

Combinando las conclusiones de los análisis llevados a cabo en los apartados 5.6.1 y 5.6.2 se pueden extraer conclusiones generales acerca de cómo se adsorbe el Ra durante un episodio de retroceso de una IAS.

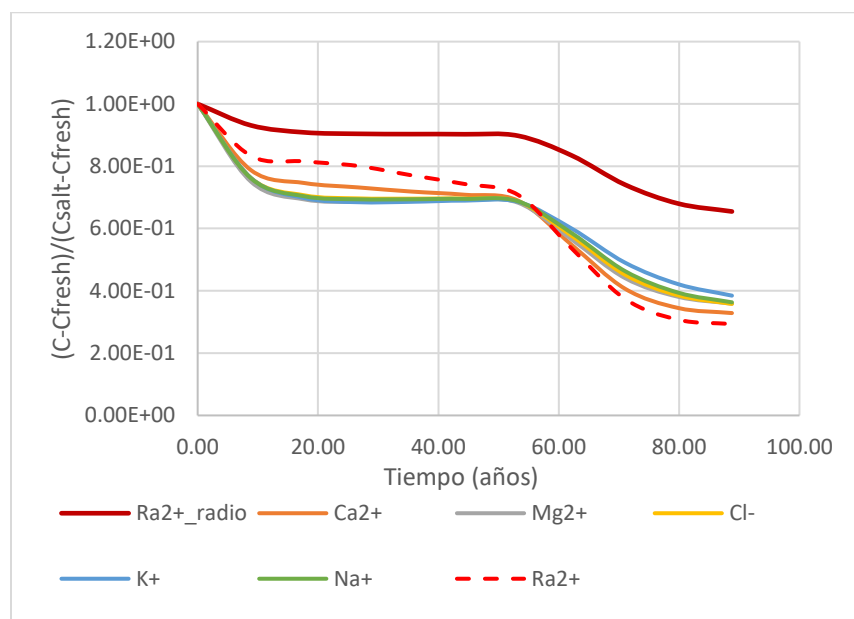


Figura 41: Concentraciones adimensionales vs tiempo en el nodo central durante el retroceso de la intrusión salina. Efecto de generación/degradación de ^{224}Ra

En la Figura 41 se pueden observar resumidas las principales características de la adsorción de ^{224}Ra durante el retroceso de una IAS

1. Durante la mezcla vertical de aguas el Ra no compete eficientemente para desadsorber Na-X. Las disminuciones en la concentración se deben a la dilución de agua salada en dulce. El balance radioactivo evita que se pierda masa de Ra en el nodo y el Ra^{2+} se mantiene constante.
2. Al retroceder la intrusión de agua marina se produce una adsorción mayor de Ra. Esto a un aumento de la proporción de Ra^{2+} en el agua y a una mayor concentración de cationes divalentes adsorbidos, circunstancias en las que el Ra se intercambia mejor.
3. Adsorción de Ra^{2+} y Ca^{2+} similar sin tener en cuenta el efecto de la generación radioactiva. Al considerar este efecto, el Ra se muestra como el elemento que se adsorbe menos, proporcionalmente.
4. El proceso de desadsorción de Ra debido al avance de una intrusión salina es más rápido que el proceso inverso durante un retroceso de la intrusión.
5. Utilizar mediciones de Ra^{2+} para estimar el porcentaje de agua dulce de la mezcla da lugar a errores por subestimación.

6. Conclusiones generales

A partir del análisis de los resultados obtenidos tanto de la modelación del experimento de columna como de la de los cambios de la posición de la interfaz de agua dulce y salina en el acuífero de Argenton se llega a la conclusión de que el Ra se adsorbe y se desadsorbe del sedimento de un modo muy diferenciado con respecto al resto de cationes habituales en un acuífero costero. Además, los resultados han puesto de manifiesto que los cambios producidos en las concentraciones de Ra^{2+} por adsorción no se dan a la misma velocidad que los causados por desadsorción.

Por ello se ha considerado que deben extraerse, por un lado, conclusiones acerca de cómo se desadsorbe el Ra y por el otro, de cómo se adsorbe.

Desadsorción del ^{224}Ra en un acuífero costero

Por un lado, los resultados obtenidos a partir de la modelación del experimento de columna han puesto de manifiesto la influencia los diferentes parámetros del transporte del Ra en la desadsorción de éste.

- El flujo de Darcy se muestra como el parámetro cuya variación afecta más a la desadsorción de Ra. Si bien Moore (1996) y Kiro et al. (2012) aseguran que el efecto del flujo advectivo es despreciable en el transporte reactivo de Ra, los resultados obtenidos (Figura 24) demuestran lo contrario. Es posible que el flujo apenas transporte Ra debido a su rápida adsorción/desadsorción y desintegración, sin embargo, sí que transporta una carga catiónica que interacciona con Ra. A mayor flujo de Darcy, más rápido se desadsorbe el Ra y antes se alcanza una concentración máxima de Ra^{2+} .
- El efecto de la dispersividad longitudinal es más modesto que el del flujo de Darcy. A mayor dispersividad longitudinal, menos Ra se desadsorbe por unidad de tiempo, pero más se prolonga la desadsorción de Ra (Figura 23).

También a partir de los resultados del modelo del experimento de columna se ha observado qué influencia poseen algunas características del sedimento en la adsorción de Ra:

- Los incrementos en el CEC llevan a un intercambio catiónico más intenso y prolongado en el tiempo (Figura 22); un aumento en la fracción adsorbida de Ra requiere que se produzca más intercambio con cationes en solución para que se alcance una desadsorción completa. Demuestra la importancia de caracterizar adecuadamente el terreno y de obtener un valor representativo de este parámetro.
- En el experimento de la columna existen canales de circulación preferente (Figura 14) que implican la existencia de zonas de diferente reactividad. Una mayor abundancia de estos conductos conlleva una desadsorción global menor (Figura 24). Esta situación llevada a un acuífero costero podría equivaler a la presencia de capas de arenas cuarcíticas gruesas, las cuales poseen una elevada porosidad y en la superficie de cuyos granos no se da intercambio catiónico.
- La constante de equilibrio depende de las características del sedimento y de condiciones ambientales. El modelo de transporte reactivo resulta útil para ajustar una $Keq_{Na^+/Ra^{2+}}$ para un caso determinado. Tal y como se deduce de su definición (ecuación 17), un aumento del $Keq_{Na^+/Ra^{2+}}$ equivale a una mayor afinidad entre Na y Ra-X y esto se traduce en una desadsorción más rápida.

De este modelo también se pueden sacar algunas conclusiones acerca de la influencia de la composición del fluido en la desadsorción del Ra.

- El Ra^{2+} se muestra más selectivo a la hora de intercambiarse con Na^+ que el resto de cationes adsorbidos. Hay menor proporción de Ra-X_2 en relación con el total de cationes adsorbidos y sin embargo el Ra alcanza una desadsorción máxima para un momento posterior (Figura 19).
- La relación que existe entre K_d y salinidad no es lineal independientemente de que el fluido sea agua salina con sólo Na^+ y Cl^- o con otros cationes en disolución del fluido salino (Figura 20).

Mediante la modelación del avance de una IAS en el acuífero costero de Argenton se han podido comprender cómo se desadsorbe el ^{224}Ra en un período prolongado en el que no se producen recargas de agua dulce y cuál es el efecto de la generación y degradación radioactiva en la desadsorción.

1. Partiendo de un sedimento cuyos poros están rellenos con agua dulce con bajas concentraciones de Ra^{2+} , una mezcla vertical con agua salada desadsorbe rápidamente Ra. Las concentraciones de Ra^{2+} aumentan por desadsorción más que por dilución.
2. La llegada de un frente salino a un sedimento del cual ya se ha desadsorbido Ra^{2+} causa una desadsorción adicional menor. Las concentraciones de Ra^{2+} aumentan por dilución del agua de los poros con el agua salina más rica en Ra^{2+} de la intrusión que avanza hacia el punto considerado.
3. En los poros que inicialmente contienen agua dulce y se produce desadsorción hay una pérdida momentánea de masa total de ^{224}Ra , la cual se repone de forma casi instantánea por generación radioactiva. El mantenimiento de la masa constante contribuye a mantener elevadas las concentraciones de Ra^{2+} y Ra-X_2 lo que promueve a su vez una mayor desadsorción.
4. La baja constante de equilibrio que se ha determinado para este acuífero y la generación radioactiva causan que la desadsorción de Ra sea proporcionalmente mucho más rápida que para el resto de elementos de su entorno (Figura 31). Por ello las concentraciones de Ra^{2+} se mantienen proporcionalmente mucho más elevadas que las del resto de elementos para una misma mezcla de aguas.

Adsorción de ^{224}Ra en un acuífero costero

No se hizo un análisis de sensibilidad de parámetros para un experimento de desadsorción por lo que no se puede conocer con exactitud la influencia de cada uno de ellos en este proceso. Se puede afirmar, de forma cualitativa, que una modificación en el valor de éstos va a producir efectos opuestos en la adsorción que para la desadsorción. No se pueden, sin embargo, cuantificar o relativizar las diferencias causadas en adsorción por una variación en un parámetro de transporte o el suelo, ya que los cambios que causan ambos procesos en las concentraciones de Ra^{2+} suceden a velocidades distintas.

Si que se ha podido estudiar cómo se adsorbe el ^{224}Ra en el acuífero de Argenton, qué características muestra el proceso ante un retroceso de la IAS y qué efectos tienen la generación y degradación radioactivas en éste.

1. Partiendo de una situación inicial con un sedimento cuyos poros están rellenos de agua salada con una elevada concentración de Ra^{2+} y Na-X , cuando se produce una mezcla vertical con agua dulce apenas se adsorbe Ra. El Ra^{2+} se muestra selectivo y compite peor que el resto de cationes para intercambiarse por Na. La concentración de Ra^{2+} disminuye por dilución más que por adsorción.

2. Al retroceder la IAS el Ra^{2+} se mantiene proporcionalmente alto a la vez que el sedimento posee menor porcentaje de Na-X respecto de Mg- X_2 y Ca- X_2 . Estas dos circunstancias facilitan la adsorción de Ra, ya que hay más proporción de Ra en el agua y éste se intercambia mejor con cationes divalentes. Consecuentemente, la concentración de Ra^{2+} disminuye más que durante la mezcla inicial de aguas.

3. En un sedimento con agua salada al producirse dilución y adsorción de Ra, hay pérdidas momentáneas de masa de Ra, las cuales se reponen una vez más por generación radioactiva. Esto, causa que las concentraciones de Ra estén proporcionalmente por encima de las del resto de iones para una misma mezcla de aguas, es decir, el Ra se adsorbe proporcionalmente más despacio que el resto de cationes.

Consecuencias prácticas del comportamiento diferente del Ra respecto a otros cationes

Las notables diferencias en la adsorción y desadsorción de Ra respecto a otros cationes tienen una consecuencia práctica importante y es que pueden inducir a errores graves en la estimación del porcentaje de aguas dulce y salada que están descargando al mar vía DAS en un momento dado.

Durante un período de sequía prolongada, al haber proporcionalmente más Ra^{2+} se puede sobreestimar el porcentaje de agua dulce y por lo tanto de nutrientes que transporta la DAS (Tabla 18). En cambio, durante un período de recarga se puede subestimar ese porcentaje (Tabla 20).

Aspectos que afectan al comportamiento de Ra y que no se han esclarecido

En términos generales, este trabajo responde a la pregunta que motivó su elaboración. No obstante, por limitaciones de tiempo y técnicas no se han podido esclarecer algunos aspectos acerca de cómo se comporta el Ra en un acuífero costero.

1. ¿Es muy distinto el comportamiento de isótopos de Ra de larga vida? Los modelos utilizados en este trabajo se han basado en el ^{224}Ra . Tal y como se ha concluido, la rápida desintegración de este isótopo conlleva que se alcance un equilibrio radioactivo en un tiempo muy breve y esto condiciona totalmente la adsorción y desadsorción de éste. Se deberían, por lo tanto, utilizar modelos geoquímicos para estudiar la adsorción y desadsorción de otros isótopos y en especial el ^{226}Ra .
2. ¿Cuál es la influencia de la presencia de óxidos de Mn? El Ra se adsorbe con facilidad y en abundancia a estos óxidos (Gonneea et al., 2008) y cuando estos se hallan presentes en un acuífero son el principal factor que controla la adsorción de Ra. Convendría incluir en modelos futuros la presencia de zonas ricas en estos compuestos y ver que influencia tiene su presencia en el transporte reactivo del Ra.
3. ¿Qué efectos tienen la anisotropía y heterogeneidad del sedimento características de un acuífero costero en el comportamiento de Ra? En el acuífero costero modelado se han supuesto unas condiciones homogéneas que no se dan en la realidad. Se deberían incluir en modelos futuros zonas de distinta reactividad, así como zonas de distinta permeabilidad hidráulica para comprender que influencia tienen en la adsorción y desadsorción globales de Ra y, por lo tanto, en las concentraciones de Ra^{2+} .

Agradecimientos

Al director de esta tesina, Maarten W. Saaltink por ofrecerme la oportunidad de trabajar en este tema hasta hace poco totalmente desconocido para mí y por el seguimiento constante de este trabajo a lo largo del último año.

A Laura Martínez Pérez (CSIC) por su inestimable ayuda para poder sacarle el máximo partido a este trabajo de final de grado.

A mis padres, por todas las horas juntos que nos he robado para centrarme en este grado y por vuestro apoyo sin fisuras, paciencia y comprensión infinitas. Esta carrera la hemos hecho entre los tres.

Lista de figuras

Figura 1: Comparativa. Izquierda: aportación de metales traza al NW del Mediterráneo en términos globales. Derecha: aportación de metales traza en los 3 primeros kilómetros de mar. (Trezzi et. al., 2016)	7
Figura 2: Esquema de la zona terminal de un acuífero costero. Posición de las distintas zonas de aguas y flujos que tienen lugar. Modificado de Rodellas (2014).	8
Figura 3: Cadena radioactiva de los distintos isótopos de Ra. Basado en Rodellas, 2014.	11
Figura 4: Dispersividad longitudinal y transversal en función de la escala longitudinal del acuífero (Gelhar et al., 1992)	24
Figura 5: Ubicación del sitio experimental estudiado y contexto geológico. Fuente: Informe interno.	30
Figura 6: Perfil en 3D del sitio experimental estudiado y ubicación de las distintas familias de pozos. El pozo más profundo de la familia N1 (N1-25) es del que proceden las muestras estudiadas y usadas en los experimentos. Fuente: Informe interno	33
Figura 7: Columna estratigráfica de restitución del pozo N1 y perfil de conductividad correspondiente	34
Figura 8: Curva granulométrica de la muestra N1-9	35
Figura 9: Clasificación de la muestra en función de los porcentajes de tamaño de grano.	36
Figura 10: Composición mineralógica de la muestra N1-9	36
Figura 11: Columna similar a la del experimento llevado a cabo. Fotografía: Laura Martínez Pérez (CSIC)	38
Figura 12: Esquema de montaje y distribución de fases en la columna del experimento. *Porosidad calculada a partir de $\emptyset = V_{agua}/V_{total}$ suponiendo saturación completa ($S_w=1$)	39
Figura 13: Gráfico $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs salinidad experimental.	40
Figura 14: Columna hecha a partir de la misma muestra que el experimento modelado. Se aprecian claramente la existencia de caminos de flujo preferente. Fotografía: Laura Martínez (IDAEA-CSIC).	44
Figura 15: Modelo de dos flujos para reproducir la existencia de conductos de circulación preferente.	44
Figura 16: Esquema del modelo difusivo de dos fases para obtener el agua inicial.	46
Figura 17: Cuadro de trabajo de la metodología usada para pasar del modelo matemático a la obtención de los resultados usando Retraso (Saaltink et al., 2014) y una hoja de cálculo.	48
Figura 18: Evolución temporal de la concentración de los diversos cationes en el agua de salida de la columna.	49
Figura 19: Evolución temporal de $^{224}\text{Ra}^{2+}$. Ajuste a los datos experimentales.	49
Figura 20: Comparación de Kd vs salinidad entre modelo de transporte reactivo y modelo de Webster et al. (1995)	51
Figura 21: $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs tiempo en nodo de salida. Análisis de sensibilidad para $K_{eqNa} + Ra^{2+}$.	52
Figura 22: $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs tiempo en nodo de salida. Análisis de sensibilidad para CEC	53
Figura 23: $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs tiempo en nodo de salida. Análisis de sensibilidad para αL	54
Figura 24: $^{224}\text{Ra}^{2+}$ vs tiempo en nodo de salida. Análisis de sensibilidad para flujo de Darcy.	54
Figura 25: Esquema del modelo utilizado para reproducir el flujo y el comportamiento del Ra en la zona de mezcla del acuífero costero de Argenton en el instante inicial $t=0$ para dos casos distintos: un avance de la IAS y un retroceso de ésta.	58
Figura 26: Método sónico para hallar la porosidad mediante refracción de ondas P y Ecuación de Wyllie (1956)	59
Figura 27: Cuadro resumen de la metodología utilizada para pasar del planteamiento matemático a la obtención de resultados mediante Retraso (Saaltink et al., 2004) y otras aplicaciones.	63

Figura 28: Evolución temporal de Cl^- en todo el dominio durante el avance de una Concentración IAS..	65
Figura 29: Evolución temporal de la concentración de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en todo el dominio durante el avance de una intrusión salina habiendo considerado que se da generación y degradación de Ra.....	67
Figura 30: Evolución temporal de la concentración de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en la sección central del dominio durante el avance de una IAS	67
Figura 31: Evolución temporal de las concentraciones adimensionales de cationes y Cl^- en el nodo central durante un episodio de avance de una IAS.	68
Figura 32: Distribución de ^{224}Ra en la sección central durante el avance de una IAS considerando o no degradación y generación radioactivas. T=88 años. Las líneas discontinuas representan los resultados sin generación/degradación.....	71
Figura 33: Evolución temporal de ^{224}Ra en el nodo central durante el avance de una IAS considerando o no generación y degradación. Las líneas discontinuas representan los resultados obtenidos sin considerar generación/degradación.....	72
Figura 34: Concentraciones adimensionales vs tiempo durante el avance de la intrusión salina y efectos generación/degradación de ^{224}Ra . Nodo central	73
Figura 35: Evolución temporal de la concentración de Cl^- en el dominio durante el retroceso de una IAS.	75
Figura 36: Evolución temporal de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en todo el dominio durante el retroceso de una IAS considerando generación y degradación radioactivas	76
Figura 37: Evolución temporal de la concentración de $^{224}\text{Ra}^{2+}$ en la sección central en un episodio de retroceso de la IAS	77
Figura 38: Evolución temporal de las concentraciones adimensionales de cationes y Cl^- en el nodo central en un episodio de retroceso de una IAS. Las concentraciones representadas se han adimensionalizado aplicando en cada ion la ecuación 43.	78
Figura 39: Distribución vertical de la concentración de ^{224}Ra en la sección vertical para t=88años. Diferencias al considerar o no generación y degradación radioactivas.	80
Figura 40: Evolución temporal de la concentración de ^{224}Ra en el nodo central durante el retroceso de una IAS. Diferencias al tener en cuenta degradación y generación radioactivas o no.....	81
Figura 41: Concentraciones adimensionales vs tiempo en el nodo central durante el retroceso de la intrusión salina. Efecto de generación/degradación de ^{224}Ra	82

Lista de tablas

Tabla 1: Comparativa de concentraciones de ^{226}Ra y ^{228}Ra en el Atlántico central (US) y en el Mediterráneo superficial. Nótese las diferencias de varios órdenes de magnitud que justifican el uso de Ra como un trazador viable de la DAS. Dpm se refiere a “decays per minute”.	12
Tabla 2: Factores que controlan la adsorción y desadsorción de Ra clasificados por importancia.	23
Tabla 3: Factores de los que depende la aportación de Ra^{2+} a partir del Alpha recoil.	27
Tabla 4: Algunos valores de parámetros hidrogeológicos tomados por distintos autores en diversos puntos del acuífero.	32
Tabla 5: Granulometría, porcentajes acumulados por tamaño.	35
Tabla 6: Cationes intercambiables en la muestra y CEC.	37
Tabla 7: Incremento de la salinidad de entrada a lo largo del tiempo.	39
Tabla 8: Concentración de ^{224}Ra para cada incremento de salinidad y tiempo.	40
Tabla 9: Zonas del modelo y propiedades. *Calculado suponiendo empaquetamiento ortorrómbico ** La elección de $\text{CEC}=0.135$ se comenta en el apartado 4.2.2	42
Tabla 10: Constantes de equilibrio de las reacciones de intercambio catiónico utilizadas en el modelo (Appelo and Postma, 2005)	43
Tabla 11 Condición inicial de modelo de columna: Composición del agua inicial.	45
Tabla 12: Porosidad y CEC relativas a cada zona del modelo secundario para calcular el agua inicial	46
Tabla 13: Valores de los diferentes parámetros para los que se ha llevado a cabo el análisis de sensibilidad	52
Tabla 14: Composición del agua del tramo con agua salada	61
Tabla 15: Composición del agua del tramo con agua dulce.	61
Tabla 16: Variación de las condiciones de contorno a lo largo del tiempo en ambos casos.	62
Tabla 17: División del dominio temporal en estadios. Caso 1.	64
Tabla 18: Error por sobreestimación de agua dulce en la DAS usando $^{224}\text{Ra}^{2+}$	70
Tabla 19: División del dominio temporal en estadios. Caso 2.	74
Tabla 20: Errores por subestimación en el porcentaje de agua dulce usando mediciones directas de Ra^{2+} en el nodo central durante el retroceso de una IAS.	80
Tabla 21: Composición química completa del agua del acuífero de Argentona a diversas profundidades	112
Tabla 22: Composición química del agua de Argentona. Iones utilizados.	112

Tablas de parámetros y abreviaturas

Parámetro	Descripción	Unidades
K	Constante adimensional de partición	-
K_d	Constante de partición	-
Keq	Constante de equilibrio de la reacción de intercambio catiónico	-
Rf	Factor de retardo	-
T_r	Tiempo de residencia	T
T_w	Edad aparente del agua	T
ρ_w	Densidad del agua (1kg/m ³)	ML ⁻³
S_w	Grado de saturación	-
\emptyset	Porosidad	-
ρ_s	Densidad sólido	ML ⁻³
\overline{D}_{disp}	Tensor de dispersividad	L
P_0	Término de generación radioactiva	ML ⁻³ T ⁻¹
P_{recoil}	Término de generación por Alpha recoil	ML ⁻³ T ⁻¹
λ	Constante de degradación del isótopo indicado en cada caso	T ⁻¹
k_1	Tasa de adsorción de un isótopo de Ra	T ⁻¹
k_2	Tasa de desadsorción de un isótopo de Ra	T ⁻¹
D_{mol}	Coeficiente de difusión molecular	L ² T ⁻¹
D_{bio}	Coeficiente de biodifusión	L ² T ⁻¹
D_{dif}	Coeficiente de difusión total	L ² T ⁻¹
q	Caudal específico	MT ⁻¹ L ⁻²
α_T	Dispersividad transversal	L
α_L	Dispersividad longitudinal	L
Ra^{2+}	Concentración de Ra^{2+}	ML ⁻³
$Ra-X_2$	Concentración de Ra adsorbido	ML ⁻³
Th^{4+}	Concentración de Th^{4+}	ML ⁻³
$Th-X_4$	Concentración de Th adsorbido	ML ⁻³
\widehat{Th}	Concentración de Th total en cristales	ML ⁻³
ω	Tasa disolución roca	T ⁻¹
$k_{p,226Ra}$	Tasa de precipitación ²²⁶ Ra	T ⁻¹

Abreviatura	Significado
CEC	Capacidad de Intercambio Catiónico (Cationic Exchange Capacity)
DAS	Descargas de Agua Subterránea
IAS	Intrusión de Agua salina

Bibliografía

- ACA. 2007. "Diagnosis de la causalidad de la contaminación por nitratos en algunos abastecimientos públicos en las zonas vulnerables de Catalunya. Análisis de alternativas, medidas de prevención y corrección. Zona 2. Maresme."
- Ames, L, J, J, E McGarrah, and B, A Walker. 1983. "Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals." *Clays and Clay Minerals* 31 (5): 335-342.
- Appelo, C, A, J, and D Postma. 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2. Amsterdam: A.A Balkema Publishers.
- Bakken, T.H, F Ruden, and L.E Mangset. 2011. "Submarine Groundwater: A New Concept for the Supply of Drinking Water." *Water Resources Management* 26: 1015-1026. doi:10.1007/s11269-011-9806-1.
- Bech, J. 1972. "Alliberament de Calci i Potassi als sòls del Maresme: origen i avaluació." *Treballs de la Societat Catalana de Biologia* (32): 51-70.
- Beck, A, J, and M, A Cochran. 2013. "Controls on solid-solution partitioning of radium in saturated marine sands." *Marine Chemistry*. doi:10.1016/j.marchem.2013.01.008.
- Blott, S J., and K Pye. 2001. "GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments." *Earth surface processes and Landforms* 26 (11): 1237-1248.
- Brady, Nyle C, and Ray R Weil. 2007. *The nature and properties of soils*. 14. Pearson.
- Breeuwsma, A, and et al. 1986. "Derivation of land qualities to assess environmental problems from soil surveys." *Soil Science Society of America Journal* (50): 186-190.
- Burnett, W.C, H Bokuniewicz, M Huettel, W.S Moore, and M., Taniguchi. 2003. "Groundwater and pore water inputs to the coastal zone." *Biogeochemistry* (66): 3-33. doi:10.1023/B:BIOG.0000006066.21240.53.
- Burnett, W.C., G Kim, and D Lane-Smith. 2001. "A continuous monitor for assessment of ^{222}Rn in the coastal ocean." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 249: 167-172.
- Cerdà-Domènech, M, V Rodellas, A Folch, and J Garcia-Orellana. 2017. "Constraining the temporal variations of Ra isotopes and Rn in the groundwater end-member: Implications for derived SGD estimates." *Science of the Total Environment* (595): 849-857.
- Charette, M.A. 2001. "Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary." *Limnology Oceanographic* (46): 465-470.
- Charette, M.A, W.S Moore, and W.C Burnett. 2007. "Uranium-and Thorium- Series Nuclides as Tracers of Submarine Discharge." *Radioactivity in the Environment* 13: 234-289. doi:10.1016/S1569-4860(07)00005-8.

- Colombo, F, and L Rivero. 2017. "Quaternary over-elevated torrential channels. Characteristics and depositional significance: the Maresme model (Catalonia, NE Spain)." doi:10.1007/s00531-016-1443-8.
- Corbett, D, R, W, C Burnett, P, H Cable, and S, B Clark. 1998. "A multiple approach to the determination of radon fluxes from sediments." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 236 (1-2): 247-252.
- Duque, C, and H Michael. 2018. "The subterranean estuary: descriptive term or confusing jargon?" *25th Salt Water Intrusion Meeting*. Gdańsk (Poland).
- Eggeling, L, A Genter, T Kölbel, and W Münch. 2013. "Impact of natural radionuclides on geothermal exploitation in the Upper Rhine Graben." *Geothermics* (47): 80-88.
- Font-Cisteró, X, and J Gutiérrez-Camarros. 2014. "Les Rierades al Maresme." *L'Atzavara*, 61-79.
- Galofré, A. 1969. "Estudio hidrogeológico de la cuenca de la riera de Argentona."
- Gelhar, L, W, C Welty, and K, R Rehfeldt. 1992. "A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers." *Water Resources Research* 28 (7): 1955-1974.
- Gonneea, M, E, P Morris, H Dulaiova, and M Charette. 2008. "New Perspectives on radium behaviour within subterranean estuary." *Marine Chemistry*. doi:10.106/j.marchem.2007.12.002.
- Hughes, J, D, and W, E Sandford. 2005. *SUTRA-MS a version of SUTRA modified to simulate heat and multiple-solute transport*. Survey, U.S Geological.
- Hwang, D, W, G Kim, Y.-W Lee, and H.-S Yang. 2005. "Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes." *Marine Chemistry* (96): 61-71.
- K. L. Knee, E. Garcia-Solsona, J. Garcia-Orellana, A. B. Boehm, A. Paytan. n.d.
- Kigoshi, K. 1971. "Alpha-Recoil Thorium-234: Dissolution into Water and the Uranium-234/Uranium-238 Disequilibrium in Nature." *Science* 173: 47-48. doi:10.1126/science.173.3991.47.
- Kiro, Y, Y Yechieli, C, I Voss, and A Starinsky. 2012. "Modeling radium distribution in coastal aquifers during sea level changes: The Dead Sea case." *Geochimica et Cosmochimica Acta* (88): 237-254. doi:10.1016/j.gca.2012.03.022.
- Knee K, L, and A Paytan. 2011. "Submarine Groundwater Discharge: A Source of Nutrients, Metals, and Pollutants to the Coastal Ocean." Edited by E Wolanski and DS McLusky. *Treatise on Estuarine and Coastal Science* 4: 205-233.
- Knee, K, L, E Garcia-Solsona, J Garcia-Orellana, A, B Boehm, and A Paytan. 2011. "Using radium isotopes to characterize water ages and coastal mixing rates: A sensitivity analysis." *Limnology and Oceanography: Methods, Association for the Sciences of Limnology and Oceanography* 9: 380-395. doi:10.4319/lom.2011.9.380.
- Kohler, M, G, P Curtis, D, E Meece, and J, A Davis. 2004. "Methods for Estimating Adsorbed Uranium(VI) and Distribution Coefficients of Contaminated Sediments." *Environmental Science Technology* 38: 240-247.

- Kohout, F.A. 1966. "Submarine springs: a neglected phenomenon of coastal hydrology." *Hydrology* (26): 391-413.
- Koulouris, G. 1996. "Sorption and distribution of ^{226}Ra in an electrolytic manganese dioxide column in the presence of other ions." *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry Letters* 212 (2): 131-141.
- Krishnaswami, S, W, C Graustein, and K, K Turekian. 1982. "Radium, Thorium and Radioactive Lead Isotopes in Groundwaters: Application to the in Situ Determination of Adsorption-Desorption. Rate Constants and Retardation Factors." *Water resources research* 18 (6): 1633-1675.
- Li, C, and W-J Cai. 2011. "On the calculation of eddy diffusivity in the shelf water from radium isotopes: High sensitivity to advection." *Journal Marine Systems* (86): 28-33.
doi:doi:10.1016/j.jmarsys.2011.01.003.
- Liu, J, N Su, Wang X, and J Du. 2016. "Submarine groundwater discharge and associated nutrient fluxes into the Southern Yellow Sea: A case study for semi-enclosed and oligotrophic seas-implication for green tide bloom." *Journal of Geophysical Research: Oceans* 122 (1): 139-152.
doi:10.1002/2016JC012282.
- Luo, S, T-L Ku, R Roback, M Murell, and T McLing. 2000. "In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL (Idaho): Decay-series disequilibrium studies." *Geochimica et Cosmochimica acta* 64 (5): 867-881. doi:0016-7037/00.
- Meier, P, L. 1999. "Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine." *Clays and clay minerals* 47: 386-388.
- Michael, H, A, M, A Charette, and C, F Harvey. 2011. "Patterns and variability of groundwater flow and radium activity at the coast: A case study from Waquoit Bay, Massachusetts." *Marine Chemistry* (127): 100-114. doi:0.1016/j.marchem.2011.08.001.
- Michael, H.A, and et al. 2011. "Patterns and variability of groundwater flow and radium activity at the coast: A case study from Waquoit Bay, Massachusetts." 100-114.
doi:10.1016/j.marchem.2011.08.001.
- Monsen, N.E, J.E Cloern, L, V Lucas, and S,G Monismith. 2002. "A comment on the use of flushing time, residence time, and age as transport time scales." *Limnology Oceanography*, 1545-1553.
- Moore, M, S, J, O Blanton, and S,B Joye. 2006. "Estimates of Flushing Times, Submarine Groundwater Discharge, and Nutrient Fluxes to Okatee River, South Carolina." *Journal of Geophysical Research-Oceans* (111). doi:10.1029/2005JC003041.
- Moore, W, S. 2000. "Determining coastal mixing rates using radium isotopes." *Research, Continental Shelf* (20).
- Moore, W, S. 1996. "Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments." *Nature* 612-614. doi:10.1038/380612a0.

- Moore, W, S. 2007. "Seasonal changes in the radium-226 distribution on the southeastern USA continental shelf: implications for changing submarine groundwater discharge." *Interactions, A New Focus on Groundwater–Seawater* (IAHS Publications) 134-141.
- Moore, W, S. 1999. "The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water." *Marine Chemistry* 65: 111-125.
- Moore, W, S. 1996b. "Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (23): 4645-4652.
- Moore, W, S, J Sarmiento, and R, M Key. 2008. "Submarine groundwater discharge revealed by 228Ra distribution in the upper Atlantic Ocean." *Nature* (Nature Publishing Group) 309-311. doi:10.1016/S0016-7037(96)00289-X.
- Moore, W,S. 2003. "Sources and fluxes of submarine groundwater discharge delineated by radium isotopes." *Biogeochemistry* (66): 75-93.
- Moore, W.S. 2010. "The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean." *Annual Revision of Marine Science* (2): 59-88. doi:10.1146/annurev-marine-120308-081019.
- Neretnieks, I. 1980. "Diffusion in rock matrix: An important factor in radionuclide retardation?" *Journal of Geophysical Resources* 85: 4379-4397.
- Porcelli, D, and P, W Swarzenski. 2003. "The Behavior of U- and Th-series Nuclides in Groundwater." *Uranium-series Geochemistry* (8): 317-362. doi:10.1515/9781501509308-013.
- Power, H.W, H, W Kirby, W, C McCluggage, G, D Nelson, and J, H Payne. 1959. "Separation of Radium and Barium by Ion Exchange Elution." *Analytical Chemistry* 31 (6): 1077-1079.
- Rama, P.S, and W.S Moore. 1996. "Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (23): 4645-4652.
- Rodellas i Vila, Valentí. 2014. "Evaluating Submarine Groundwater Discharge to the Mediterranean Using Radium Isotopes." *Tesis Doctoral*. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Saaltink, Maarten W, F. Batlle, Carlos Ayora, Jesús Carrera, and S. Olivella. 2004. "RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media." *Geologica acta* 2 (3): 235-251.
- Santos, Isaac R, Eyre D. Bradley, and Markus Huettel. 2012. "The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 98: 1-15.
- Schubert, J, E, R Rusell, and L, S Myers. 1950. "Dissociation Constants Of Radium-Organic Acid Complexes Measured by Ion Exchange." *Journals of Biologic Chemistry* (185): 387-398.
- Sun, Y, and T Torgersen. 2001. "Adsorption–desorption reactions and bioturbation transport of 224Ra in marine sediments: a one-dimensional model with applications." *Marine Chemistry* (74): 227-243.

- Trezzi, G, J Garcia-Orellana, V Rodellas, J Santos-Echeandia, A Tóvar-Sánchez, P Garcia-Solsona, and P Masqué. 2016. "Submarine groundwater discharge: A significant source of dissolved trace metals to the North Western Mediterranean Sea." *Marine Chemistry* (186): 90-100.
- Vinson, S, D, T Tagma, L Bouchaou, G, S Dwyer, and N, R Warner. 2013. "Occurrence and mobilization of radium in fresh to saline coastal groundwater inferred from geochemical and isotopic tracers (Sr, S, O, H, Ra, Rn)." *Applied Chemistry* (38): 161-175. doi:10.1016/j.apgeochem.2013.09.004.
- Waxman, M. H., and L Smits. 1968. "Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands." *Society of Petroleum Engineers Journal* 8 (2): 107-122. .
- Webster, Ian T, G Hancock, and A, S Murray. 1995. "Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (12): 2469-2476. doi:0016-7037/95.
- Wyllie, M. R. J., A. R. Gregory, and L. W. Gardner. 1956. "Elastic wave velocities in heterogeneous and porous media." *Geophysics* 21 (1): 41-70.

Anexo 1: Muestras de archivos input y output de Retraso para el modelo de columna

Archivos de entrada

Se resaltan en rojo las modificaciones más importantes llevadas a cabo en cada archivo, así como algunas explicaciones puntuales sobre qué significa algún término.

_gen.inp

En este fichero figuran los parámetros que controlan el flujo del modelo.

```

122 121 1 0 1 1 ! NUMNP,NUMEL,NDIM,IAXISYM,NUMMAT,NHV nodos, elementos.

1 3 0 1 1 3 ! MXDIFN,MBANDT(2*(1+DIFNMX)-
1),MFRONTH(DIFEMX),NDF,MNVAL,ISOLVE,NZ

0 2 ! NFDTYPE,NFLUXTYPE

0 1 0 0 0 ! IOPTDISPL,IOPTPL,IOPTPG,IOPTTEMP,IOPTXWS

0 0 1 1 0 ! ioptxhl,iupdpdr,NO VAPOR,NO GAS,IOPTPC,HISTERESIS,LAGRANGIAN

0 0 0 0 ! IFLAG1,IFLAG2,IFLAG3,IFLAG4 (auxiliary options just for programming
purposes)

1.00 1.00 0.0 25. 0.1 ! EPSILON,THETA,PGCONS,TCONS,PLCONS

0.e+0 0.300e+6 0.300e+6 0.300e+6 0.300e+9 1. ! TIME,DTI`

2 1 20 0 ! IOWIT,INTER,ITERMAX,IOWDRAC,ITERMAXS(si ISOLVE=5)

1.e-04 5.e-03 1.e-11 2.e-1 ! DELMX,FAC,DEL,D (para IOPTDISPL,IOPTPL,IOPTPG,IOPTTEMP e
IOPTXWS)

-1 ! END CHARACTER

0.0 -0.000 ! GRAVITY

0.e+0 0.300e+6 0.300e+6 0.300e+6 0.300e+9 1. ! TIME,DTI`

1 ! MATERIAL 1 (rock)

7 INTRINSIC PERM. ! LOOP FOR CONSTITUTIVE LAWS

Kxx int. perm. 1.1423e-14 ! VALORES: Kx=1 Ky=1000 T=14 ==> 1 cp =
1.019368e-04

Kyy int. perm.....1.1423e-14

Kzz int. perm. 1.1423e-14

INITIAL porosity 0.3

Minimum VALUE 0.0

15 LIQUID DENSITY ! LOOP FOR CONSTITUTIVE LAWS

```

Reference (kg/m3) 1000.0 ! VALORES: Kx=1 Ky=1000 T=14 ==> 1 cp =
1.019368e-04

Compressibility 1.e-10

Thermal expansion 1.e-10

Solute variation 1.e-10

Reference pressure 0.

16 LIQUID VISCOSITY

! LOOP FOR CONSTITUTIVE LAWS

Reference (MPa/s) 1.178e-09 ! VALORES: Kx=1 Ky=1000 T=14 ==> 1 cp =
1.019368e-04

Exponential param. 0.0

Void

Void

Void

-1

! NO MORE CONSTITUTIVE LAWS FOR THE FIRST MATERIAL

-1

! NO MORE MATERIALS

1

!BALANCE BOUNDARY

CONDITIONS Características del flujo de entrada

k

--11 gammal 0.0 ! GAMMA DEL LIQUIDO

--12 betal 0.0 ! BETA DEL LIQUIDO

--13 rhoI0 0.0 ! DENSIDAD DEL LIQUIDO

--14 aje0 (J/s) 0.0 ! FLUJO DE CALOR PRESCRITO

--15 temp0 0.0 ! TEMPERATURA PRESCRITA

--16 gammae 0.0e00 ! GAMMA DEL CALOR

--17 lambdae 0.0 ! LAMBDA DEL CALOR

--18 volumeflux 0.0 ! TOTAL PRESCRIBED VOLUME FLOW

--19 deltae 0.0 ! SMOOTHING SEEPAGE PARAMETER

--20 auxind 1.0 ! AUXILIARY INDEX FOR PRESCRIBED FLOWS

2 !BALANCE BOUNDARY
 CONDITIONS Se repiten las últimas 20 líneas para caracterizar el flujo de salida. Solo varía una línea:
 --11 gammal 1.0e09 ! GAMMA DEL LIQUIDO Para imponer flujo conservativo
 (...)

_gri.inp

En este elemento se escriben la malla, sus nodos y elementos y las propiedades de éstos.

1 2 0
 (5i5) Formato de lectura de la información relativa a los elementos
 (2i5)
 1 1 1 1 2 0 Número de elemento. Tipo. Modo de integración. Conectividades a nodos.
 2 1 1 2 3 0
 (...) esto se repite para los 121 elementos.

(i5,f10.0,i5,2i1,i3,2i1) Formato de lectura. Info relativa a los nodos.

(i5,20x,7i5)
 1 0.0000 0 1 1 1 1 1 1 1 1 Nodo. Coordenadas X,Y. -, Condición de contorno, condición inicial, zona mineral, zona de sorción,-, -. Se manda leer dichas condiciones y zonas a _che.inp.

2 0.0015 0 0 1 0 1 1 1 1 1
 3 0.0030 0 0 1 0 1 1 1 1 1

(...) Esto se repite para los 122 nodos

1 0. Presión de líquido inicial
 2 0.

(...) Para los 122 nodos

1 0.99999 Nodo. Porosidad
 2 0.99999

(...) Para los 122 nodos.

1 1
 1
 0
 0
 0

[_che.inp](#)

En este fichero se escriben los elementos y minerales que participan en las reacciones, se escriben las condiciones iniciales, las condiciones de contorno y las características de las zonas de adsorción.

'DEFINITION OF THE GEOCHEMICAL SYSTEM'

25 0 0 !initial temp. of the system **Temperatura del sistema**

'PRIMARY AQUEOUS SPECIES' **especies acuosas que participan en las reacciones.**

'h2o'

'h+'

'na+'

'k+'

'hco3-'

'mg+2'

'ca+2'

'cl-'

'ra+2'

'*'

'AQUEOUS COMPLEXES' **complejos acuosos que participan en las reacciones**

'co3-2'

'oh-'

'co2(aq)'

'*'

'MINERALS' **minerales que participan. Ninguno en este caso.**

'*' 0

'GASES'

'co2(g)'

'*'

'SURFACE COMPLEXES' **complejos de superficie que se pueden formar por intercambio catiónico**

'EX'

'x-'

'x-na'

'x-k'

'x2-mg'

'x2-ca'

'x2-ra'

'*'

'-----'

'INITIAL AND BOUNDARY WATER TYPES'

1 1 0 !niwtype, nbwtype, nrwtype= number of ini, bound, rech waters

1 25.0 liwtype initial, temp (C) **condición inicial.**

' icon guess ctot constrain'

'h2o' 1 1.00 1.00 ''

'h+' 3 2.400d-6 2.400d-6 ''

'na+' 1 0.370d-1 0.370d-1 ''

'k+' 1 0.721d-3 0.721d-3 ''

'hco3-' 5 0.166d-4 0.166d-4 'co2(g)'

'mg+2' 1 0.170d-2 0.170d-2 ''

'ca+2' 1 0.196d-2 0.196d-2 ''

'cl-' 1 0.450d-1 0.450d-1 ''

'ra+2' 1 0.313d-18 0.313d-18 ''

'*' 0 0.0 0.0 ''

1 25.0 litype boundary, temp (C) **condición de contorno**

' icon guess ctot constrain'

'h2o' 1 1.00 1.00 ''

'h+' 3 2.00d-6 2.00d-6 ''

'na+' 1 1.00d-10 1.00d-10 ''

'k+' 1 1.00d-10 1.00d-10 ''

'hco3-' 5 2.00d-6 2.00d-6 'co2(g)'

'mg+2' 1 1.00d-10 1.00d-10 ''

'ca+2' 1 1.00d-10 1.00d-10 ''

'cl-' 1 1.00d-10 1.00d-10 ''

```
'ra+2' 1      1.00d-23  1.00d-23  ''
'*'    0      0.0      0.0      ''
'-----'

'INITIAL MINERAL ZONES'
0                                     !nmtpe= number of mineral zones
'-----'

'INITIAL SURFACE ADSORPTION ZONES' zonas de adsorción
2                                     !ndtype= number of sorption zones
1                                     !ldtype zonas sin adsorción (agua y sílice)
'C int (F/m2)'      0.00
'C ext (F/m2)'      0.00
'sorbent surf. (m2/kg)' 0.00
'total sorp. sites (mol/dm3)' 1.0e-10 ! or exchange capacity (eq/dm3)
2                                     !ldtype zona con adsorción (sedimento)
'C int (F/m2)'      0.00
'C ext (F/m2)'      0.00
'sorbent surf. (m2/kg)' 0.00
'total sorp. sites (mol/dm3)' 0.1350 ! or exchange capacity (eq/dm3)
'-----'

'continue' con esto se indica que lea e implemente lo que hay debajo.
14400.0 tiempo para el cual se modifica la condición de contorno.
1 !nbwtype
1 25
' icon    guess    ctot    constrain'
'h2o' 1      1.00    1.00    ''
'h+' 3      2.00d-6  2.00d-6  ''
'na+' 1      0.0855  0.0855  ''
'k+' 1      1.00d-10 1.00d-10  ''
'hco3-' 5    2.00d-6  2.00d-6  'co2(g)'
'mg+2' 1      1.00d-10 1.00d-10  ''
```

```
'ca+2' 1 1.00d-10 1.00d-10 ''  
'cl-' 1 0.0855 0.0855 ''  
'ra+2' 1 1.00d-23 1.00d-23 ''  
'*' 0 0.0 0.0 ''  
(...)
```

Esto se repite tantas veces como se requiera cambiar la condición de contorno

‘end’

[_trn.inp](#)

Aquí se especifican los parámetros difusivos y dispersivos, el tiempo de simulación y los compuestos para los que se desean resultados.

*PARAMETERS ! _____

THETATRA = 1.0

MAXITPTR = 300

TOLTR = 0.100E-02

MAXITPCH = 300

TOLCH = 0.100E-02

MAXITPAD = 300

TOLAD = 0.100E-10

MAXDIVERG = 9

*DIMENSIONS ! _____

NTIMINT = 1

NWXY = 100

NWDIM = 2

NWTI = 1

NWNOD = 1

NWCOM = 6

NWMIN = 1

NWCNC = 4

NWGAS = 0

*TIMEINCREMENTS ! _____ I TIMEINT NSTEP DTMIN FACDTI FACDTR _____

```
1 0.8e6 1000 1.0E-10 2.0 4.0 Intervalo de tiempo. Tiempo total. Pasos de tiempo. -,-,-
*MATERIAL_PROPERTIES !___ I DFM DSL DST [DFMg DSLg DSTg]_____
1 0.0 0.04 0.0 Propiedades material. Coeficiente difusión, Dispersividad longitudinal.
Dispersividad transversal.
*W_NODES !_____
122 nodos para los que se escriben resultados.
*W_COMPONENTS !_____
3 4 6 7 8 9 iones para los que se escriben resultados según el orden especificado en _che.inp.
*W_MINERALS !_____
1
*W_CONCENTRATIONS !_____
3 5 6 8
!*W_GASES !_____
*LIQ_BOUNDARYCONDITIONS !___ I IDBOC [IZONEBW]_____
1 2 1 Nº de condición de contorno. Tipo. Número de condición de contorno en _che.inp
!*GAS_BOUNDARYCONDITIONS !___ I IDBOCg [IZONEBG]_____
*END_DATA
```

Extracto de master25.dat

Master25.dat incluye centenares de compuestos químicos con sus constantes de equilibrio. Por ello solo se muestra a modo de ejemplo un pequeño extracto relativo a los complejos de superficie ya que es lo que se ha modificado. En rojo se marcan las constantes de equilibrio introducidas entre Na⁺ y cada uno de los complejos de superficie.

```
'x2-ca' 2 2.00 'x-' 1.00 'ca+2' -0.8000 0.0
'x2-mg' 2 2.00 'x-' 1.00 'mg+2' -0.6000 0.0
'x2-ra' 2 2.00 'x-' 1.00 'ra+2' -1.0000 0.0
(...)
```


Archivos de salida.

_sptt.dat

Devuelve la concentración de cada catión en el nudo final para cada instante de tiempo.

--- Total dissolved concentration of component versus time ---

NWNOD= 1 NWTT=1000 NWCOM= 6 **Nodos para los que escribe resultado, número de incrementos temporales que se escriben. Número de componentes que se escriben.**

Node	TIME	na+	k+	mg+2	ca+2	cl-	ra+2
122	0.000E+00	0.37000000E-01	0.72100000E-03	0.17000000E-02	0.19600000E-02	0.45000000E-01	0.31300000E-18
122	0.160E+04	0.37000000E-01	0.72100000E-03	0.17000000E-02	0.19600000E-02	0.45000000E-01	0.31300000E-18

(...) **Se repite para los 1000 incrementos de tiempo.**

_adt.dat

Devuelve las concentraciones de cationes adsorbidos en el nudo final para cada incremento de tiempo.

--- Concentration of sorbed species versus time ---

NWNOD= 1 NWTT=1000 NADS= 5 **Nodos para los que escribe resultado, número de incrementos temporales que se escriben. Número de componentes que se escriben.**

Node	TIME	xoh	x-na	x-k	x2-mg	x2-ca	x2-ra
122	0.0000E+00	0.8552E-29	0.2611E-10	0.2521E-11	0.1314E-10	0.2254E-10	0.5390E-26
122	0.1600E+04	0.8627E-29	0.2624E-10	0.2532E-11	0.1314E-10	0.2247E-10	0.5362E-26

(...) **Se repite para los 1000 incrementos de tiempo.**

_bal.dat

Devuelve un balance de masa detallado para cada elemento. Se adjunta el de Ra^{2+} como muestra.

Mass balance for component: ra+2

```
=====
Storage
-----
            initial      final      difference
In solution 0.2782949E-16 0.7233535E-19 -0.2775715E-16
Adsorbed    0.5125912E-15 0.2285003E-19 -0.5125684E-15
-----
Total       0.5404207E-15 0.9518538E-19 -0.5403255E-15
```

Liquid Boundaries

Zone	Prescr.conc.	Prescr.flux	Prescr.mass	Mixed	Recharge	Discharge	Total
1	0.0000000E+00	0.6640000E-20	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	-0.5376550E-15 - 0.5376483E-15

Total	0.0000000E+00	0.6640000E-20	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	0.0000000E+00	-0.5376550E-15 -0.5376483E-15
-------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	----------------------------------

Error: 0.2677178E-17

Anexo 2: Muestras de archivos input y output de Retraso para los modelos 2D

Sólo se muestran los cambios más significativos que se dan en cada uno de los ficheros para los dos casos simulados, ya que una parte importante de la información permanece igual respecto a los archivos del modelo de columna.

Archivos de entrada

_gen.inp:

Este archivo es igual para los dos casos simulados y solo se han modificado las siguientes partes respecto al modelo de columna.

La parte inicial del archivo se ha modificado para adaptar el problema a la malla bidimensional:

```
546 500 2 0 1 1      ! NUMNP,NUMEL,NDIM,IAXISYM,NUMMAT,NHV
27 55 0 1 4 3      ! MXDIFN,MBANDT(2*(1+DIFNMX)-
1),MFRONTH(DIFEMX),NDF,MNVAL,ISOLVE,NZ
0 2      ! NFDTYPE,NFLUXTYPE
0 1 0 0 0      ! IOPTDISPL,IOPTPL,IOPTPG,IOPTTEMP,IOPTXWS
0 0 1 1 0      ! ioptxhl,iupdpdr,NO VAPOR,NO GAS,IOPTPC,HISTERESIS,LAGRANGIAN
```

(...) **no se hace ninguna modificación hasta:**

```
--9 jlo (Kg/s)      0.00004      ! FLUJO DE LIQUIDO Flujo de Darcy.
```

y

```
--20 auxind      2.0      ! AUXILIARY INDEX FOR PRESCRIBED FLOWS Para adaptar el
flujo al modelo bidimensional.
```

_che.inp:

En la parte en la que se indican los componentes que participan sólo se han añadido los minerales ficticios para incorporar el efecto de la generación y degradación.

(...)

'MINERALS'

'224radecay' 3

'Threcoil' 3

(...)

'INITIAL AND BOUNDARY WATER TYPES'

2 3 0 !niwtype, nbwtype, nrwtype= number of ini, bound, rech waters.

Aquí se han introducido las concentraciones de contorno e iniciales que figuran en el Capítulo 5 de manera idéntica a como se han escrito en el _che.inp del modelo de columna. La condición de contorno 3 en ambos casos simulados es la que se modifica pasado un tiempo.

(...)

'INITIAL MINERAL ZONES' Definición de las zonas minerales necesarias para incorporar generación y degradación.

1 !ndtype= number of sorption zones

1 !idtype

'mineral vol.frac. area'

'224radecay' 0.0 1.0

'Threcoil' 0.0 1.0

'*' 0.0 0.0

'-----'

'INITIAL SURFACE ADSORPTION ZONES' Una sola zona de sorción con un solo CEC.

1 !ndtype= number of sorption zones

1 !idtype

'C int (F/m2)' 0.00

'C ext (F/m2)' 0.00

'sorbent surf. (m2/kg)' 0.00

'total sorp. sites (mol/dm3)' 0.0388 ! or exchange capacity (eq/dm3)

'-----'

'continue' Para cambiar el agua de contorno para simular avance o retroceso de la IAS.

1400000000

3 !nbwtype

Se modifica la composición de la condición de contorno según interesa en cada caso.

(...)

'end'

_gri.inp

1 2 0

(7i8) Se ha cambiado el formato de lectura de la malla para que el programa lea una malla hecha en una hoja de cálculo.

(2i8)

1 1 2 1 27 28 2. Elemento. Tipo. Modo de integración. Conectividades. Se leen en sentido antihorario.

(...)

(i8,2f8.0,6i8) Se ha cambiado el formato de lectura de la información relativa a los nodos para que el programa lea una tabla hecha en una hoja de cálculo.

(i8,64x,7i8)

El formato de entrada de propiedades de los nodos es idéntico al del modelo de columna. Solo se modifican en cada caso simulado el número de la condición inicial que lee el programa en _che.inp para definir las zonas iniciales.

(....)

El formato de lectura de porosidades de cada nodo es idéntico.

(...)

Al final del archivo se han cambiado las últimas líneas para adaptar el funcionamiento del programa a dos dimensiones.

0

0

0 5

2

0

0

_trn.inp

Las primeras líneas del archivo permanecen iguales.

(...)

*DIMENSIONS ! _____

NTIMINT = 1

NWXY = 100

NWDIM = 2

NWTI = 1

NWNOD = 1

NWCOM = 6

NWMIN = 2 Escribe resultados de generación y degradación como si se tratase de dos minerales que se disuelven o precipitan

NWCNC = 4

NWGAS = 0

*TIMEINCREMENTS ! _____ I TIMEINT NSTEP DTMIN FACDTI FACDTR _____

1 2.8e9 1000 1.0E-10 2.0 4.0 Se ha incrementado el tiempo de simulación. Igual para los dos casos.

*MATERIAL_PROPERTIES ! _____ I DFM DSL DST [DFMg DSLg DSTg] _____

1 0.0 5.00 1.00 Las dispersividades se han ajustado con arreglo a las necesidades del modelo.

*W_NODES ! _____

546 Se escriben resultados para los 546 nodos

(...)

*W_MINERALS ! _____

1 2 Se escriben resultados para los dos minerales ficticios.

(...)

*LIQ_BOUNDARYCONDITIONS ! _____ I IDBOC [IZONEBW] _____

1 2 1 Tres condiciones de contorno de tipo 2 (concentraciones) que se leen en _che.inp.

2 2 2

3 2 3

*END_DATA

Master25.dat

Se han añadido los minerales ficticios que permiten generar y degradar Ra.

'224radecay' 1.0 1 -1.00 'ra+2' 1.0 El signo negativo indica al programa que debe degradar Ra.

'Threcoil' 1.0 1 1.00 'ra+2' 1.0

Kinetics.dat

Se introducen aquí los valores de la constante de degradación de ^{224}Ra y el término de generación radioactiva por degradación de Th y Alpha recoil.

'224radecay' 1 25 1 'half life is 3.66days'

-2.19195E-06 4.0 0.0 1 'ra+2' 1.0 Esto sirve para indicar al programa que debe degradar Ra.

'Threcoil' 1 25 1 'constant'

-2.28000E-25 1.0 0.0 0 Esto indica al programa que es un término constante.

'null' 0 0.0 0.0 ''

Archivos de salida

_spx.dat:

Devuelve las concentraciones de todos los cationes en disolución para cada nodo, para 10 pasos de tiempo equiespaciados. Se obtiene uno por cada caso estudiado.

*** Total dissolved concentration of component versus node ***

NWTS= 11 NWCOM= 6 NNOD= 546

TIME= 0.000E+00 Paso de tiempo

Node	na+	k+	mg+2	ca+2	cl-	ra+2
------	-----	----	------	------	-----	------

1	0.3160E+00	0.3180E-02	0.5140E-01	0.3270E-01	0.4720E+00	0.8840E-19
---	------------	------------	------------	------------	------------	------------

(....) así para los 546 nodos 10 veces, una por cada incremento de tiempo.

[_adx.dat](#) Devuelve las concentraciones de las fases de superficie para cada nodo para 10 pasos de tiempo equiespaciados. Se obtiene uno por cada caso estudiado.

*** Total sorbed concentration of component versus node ***

NWTS= 11 NWCOM= 6 NNOD= 546

TIME= 0.000E+00

Node	xoh	x-na	x-k	x2-mg	x2-ca	x2-ra
------	-----	------	-----	-------	-------	-------

1	0.8210E-21	0.1726E-01	0.8194E-03	0.5747E-02	0.4613E-02	0.1554E-19
---	------------	------------	------------	------------	------------	------------

(....) así para los 546 nodos 10 veces, una por cada incremento de tiempo.

[_bal.dat](#)

Sirve para verificar los balances de masa de cada elemento. En este modelo interesa en particular el balance radioactivo, incluido en el balance de masa de Ra:

Mass balance for component: ra+2

=====

Storage

	initial	final	difference
--	---------	-------	------------

In solution	0.5330600E-13	0.1046675E-12	0.5136154E-13
-------------	---------------	---------------	---------------

Adsorbed	0.8965774E-13	0.3835069E-13	-0.5130704E-13
----------	---------------	---------------	----------------

224radecay	0.0000000E+00	0.8777717E-09	0.8777717E-09	Degradación de Ra. (-)=desintegración
------------	---------------	---------------	---------------	---------------------------------------

Threcoil	0.0000000E+00	-0.8778000E-09	-0.8778000E-09	Generación de Ra (+)=generación.
----------	---------------	----------------	----------------	----------------------------------

Total	0.1429637E-12	0.1147111E-12	-0.2825265E-13
-------	---------------	---------------	----------------

(...) El resto del balance se mantiene igual.

Anexo 3: Composición del agua del acuífero de Argentona según profundidad

Medidas tomadas a distintas profundidades (fuente interna de comunicación)

	T (°C)	pH	Eh (eV)	DO (mg/L)	EC (mS/cm)	mg/L										
						Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Si	Sr	V
Shallow sampling	18.25	7.11	89.33	0.97	1.12	0.17	138.33	0.20	4.13	29.43	101.00	0.03	46.87	9.64	0.51	0.00
Intermediate sampling	18.26	6.71	86.24	1.01	14.76	0.56	1240.00	0.03	18.27	414.33	1353.67	0.01	163.67	8.45	6.02	0.01
Deep sampling	18.23	6.29	124.34	0.80	44.23	0.55	1310.00	0.19	124.33	1250.00	7260.00	0.01	634.33	8.32	12.10	0.07

	mg/L														
	Mn	Ni	Cu	Zn	Ba	U	NO ₃	PO ₄	Cl	SO ₄	Br	F	Li	B	Ti
Shallow sampling	0.01	0.00	0.00	0.01	0.06	0.01	20.20	0.03	162.53	48.17	1.07	0.23	0.00	0.09	0.01
Intermediate sampling	0.02	0.01	0.01	0.05	0.24	0.05	8.93	0.02	4990.00	167.00	16.77	0.18	0.01	0.01	0.02
Deep sampling	0.16	0.01	0.02	0.03	0.23	0.01	0.31	0.01	16733.33	610.67	55.17	0.13	0.08	1.01	0.03

Tabla 21: Composición química completa del agua del acuífero de Argentona a diversas profundidades

Medidas de Ra tomadas en agua profunda: 700dps/100L

Tras convertir las concentraciones de cationes, Cl, Ra y PH a mol/L se obtiene:

		Ca	Mg	K	Na	Cl	Ra	HCO ₃ ⁻	H ⁺
mol/L	Shallow	3.45E-03	1.21E-03	1.06E-04	4.39E-03	4.58E-03	-	1.66E-05	7.76E-08
	Interm	3.09E-02	1.70E-02	4.67E-04	5.89E-02	1.41E-01	-	1.66E-05	1.97E-07
	Deep	3.27E-02	5.14E-02	3.18E-03	3.16E-01	4.72E-01	8.84E-20	1.66E-05	5.14E-07

Tabla 22: Composición química del agua de Argentona. Iones utilizados

De las cuales las concentraciones “Shallow” se toman como las del agua dulce (Tabla 14) y las “Deep” como las del agua salada (Tabla 13)